

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

PCT

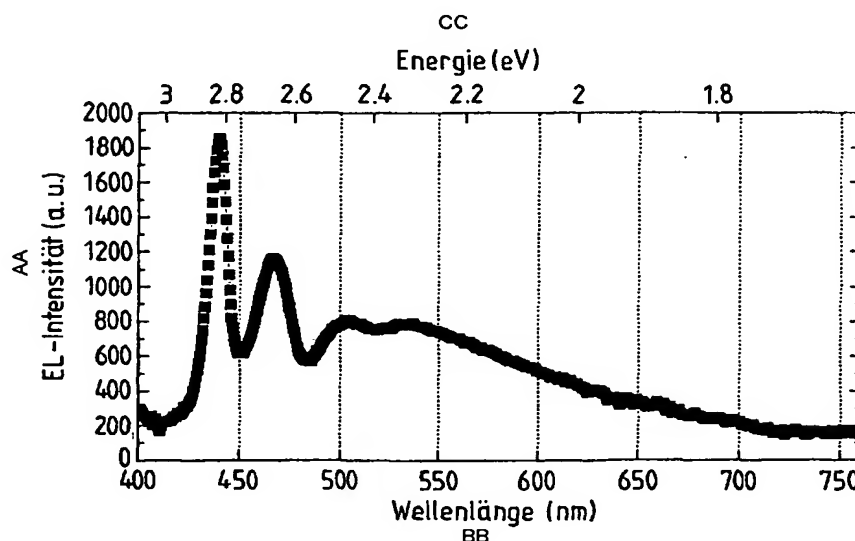
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/102109 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C09K 11/06, C08G 61/02, H05B 33/14, C07F 15/00, H01L 51/20
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05699
- (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 2003 (30.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 24 617.3 4. Juni 2002 (04.06.2002) DE
103 11 767.9 18. März 2003 (18.03.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): H.C. STARCK GMBH [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARSITZKY, Dirk [DE/DE]; Wolfratshausenstr. 94, 81379 München (DE).
HEUER, Helmut-Werner [DE/DE]; Kastanienstr. 7, 47829 Krefeld (DE). WEHRMANN, Rolf [DE/DE]; Scheiblerstr. 101, 47800 Krefeld (DE). ELSCHNER, Andreas [DE/DE]; Lederstr. 6, 45479 Mülheim (DE).
REUTER, Knud [DE/DE]; Thom-Prikker-Str. 9, 47800 Krefeld (DE). SAUTTER, Armin [DE/DE]; Erkelenzer Str. 72, 47807 Krefeld (DE).
- (74) Anwalt: HERBOLD, Matthias; Bayer Chemicals, Law & Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PHOSPHORESCENT AND LUMINESCENT CONJUGATED POLYMERS AND THEIR USE IN ELECTROLUMINESCENT ASSEMBLIES

(54) Bezeichnung: PHOSPHORESZIERENDE UND LUMINESZIERENDE KONJUGIERTE POLYMERE UND DEREN ANWENDUNG IN ELEKTROLUMINESZIERENDEN ANORDNUNGEN



AA... EL. INTENSITY (A.U.)
BB... WAVELENGTH (NM)
CC... ENERGY (EV)

(57) Abstract: The invention relates to phosphorescent or luminescent conjugated polymers, whose emission is based on the phosphorescence of covalently bonded metal complexes, optionally combined with the fluorescence of the polymer chain. The invention also relates to a method for producing said polymers and to their use in electroluminescent assemblies.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,

NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft phosphoreszierende bzw. lumineszierende konjugierte Polymere, deren Emission auf Phosphoreszenz kovalent gebundener Metallkomplexe gegebenenfalls in Kombination mit Fluoreszenz der Polymerkette basiert, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Anwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen.

PHOSPHORESZIERENDE UND LUMINESZIERENDE KONJUGIERTE POLYMERE UND DEREN
ANWENDUNG IN ELEKTROLUMINESZIERENDEN ANORDNUNGEN

Die Erfindung betrifft phosphoreszierende bzw. lumineszierende konjugierte Polymere, deren
5 Emission auf Phosphoreszenz kovalent gebundener Metallkomplexe gegebenenfalls in
Kombination mit Fluoreszenz der Polymerkette basiert, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie
deren Anwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen.

Elektrisch leitfähige organische sowie polymere Materialien finden vermehrt Einsatz in
optoelektronischen Anwendungen, wie z.B. Leuchtdioden (LEDs = light emitting diodes),
10 Solarzellen, Laser-Dioden, Feldeffekttransistoren und Sensoren.

Neben Anordnungen auf Basis aufgedampfter niedermolekularer organischer Verbindungen (Tang
et al., *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913), wurden Polymere, wie z.B. Poly-(*p*-phenylene) (PPP), Poly-
(*p*-phenylenvinylene) (PPV) und Poly-2,7-(fluorene) (PF) in elektrolumineszierenden
Anordnungen beschrieben (z.B. A. Kraft et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 402).

15 Die Lichtemission in organischen Leuchtdioden erfolgt normalerweise bevorzugt durch
Fluoreszenzprozesse. Die Elektrolumineszenz (EL)-Quanteneffizienz einer Anordnung mit einem
fluoreszierenden Emittter ist allerdings durch das geringe theoretische Verhältnis von Singulett- (25
%) zu Triplett-Excitonen (75 %), die durch Elektron-Loch Rekombination gebildet werden,
limitiert, da die Lichtemission nur aus angeregten Singulettzuständen erfolgt. Der Vorteil von
20 phosphoreszierenden Emitttern ist, dass sowohl die Singulett- als auch die Triplettzustände zur
Lichtemission beitragen, d.h. die interne Quanteneffizienz kann bis zu 100 % erreichen, da alle
Excitonen zur Lichtemission genutzt werden können.

Die organischen Elektrolumineszenz (EL)-Anordnungen enthalten in der Regel neben der Licht-
emittierenden Schicht eine oder mehrere Schichten aus organischen
25 Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau in der Reihenfolge der Schichten ist wie
folgt:

- 1 Träger, Substrat
- 2 Basiselektrode
- 3 Löcher-injizierende Schicht
- 30 4 Löcher-transportierende Schicht
- 5 Licht-emittierende Schicht
- 6 Elektronen-transportierende Schicht

- 7 Elektronen-injizierende Schicht
- 8 Topelektrode
- 9 Kontakte
- 10 Umhüllung, Verkapselung.

- 5 Die Schichten 1 bis 10 stellen die elektrolumineszierende Anordnung dar. Die Schichten 3 bis 7 stellen das elektrolumineszierende Element dar. Zwischen Licht-emittierender Schicht (5) und Elektronen-transportierender Schicht (6) kann sich weiterhin eine löcherblockierende Schicht befinden.

- Dieser Aufbau beschreibt den allgemeinsten Fall und kann vereinfacht werden, indem einzelne
- 10 Schichten weggelassen werden, so dass eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen - inklusive der Emission von Licht - erfüllt.

- Der Aufbau von Mehrschichtsystemen in LEDs kann durch Aufdampfverfahren (engl.: „Chemical Vapour deposition“, CVD), bei denen die Schichten sukzessive aus der Gasphase aufgebracht
- 15 werden, oder durch Gießverfahren erfolgen. Die Aufdampfverfahren werden in Verbindung mit der Schattenmaskentechnik zur Fabrikation von strukturierten LEDs benutzt, die als Emmitter organische Moleküle benutzen. Solche Gasphasenprozesse, die im Vakuum durchgeführt werden müssen und nicht kontinuierlich betrieben werden können, sind jedoch teuer und zeitaufwändig. Applikationsprozesse aus Lösung, wie Gießen (z.B. spin-coating) und Druckprozesse aller Art
- 20 (Inkjet, Flexo-, Siebdruck etc.), sind aufgrund der höheren Prozessgeschwindigkeiten, des geringeren apparativen Aufwands und der damit verbundenen Kostenersparnis generell bevorzugt. Der Drucktechnik, insbesondere der Tintenstrahltechnik, zum Strukturieren von polymeren Emittern wird momentan große Aufmerksamkeit gewidmet (Yang et al. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72 (21), 2660; WO 99/54936).

- 25 Um die Effizienz der elektrolumineszierenden Anordnungen zu erhöhen wurde der Einbau von phosphoreszierenden Dotierstoffen in organische LEDs vorgeschlagen. Für die Verwendung des grün phosphoreszierenden Bis(2-phenylpyridin)iridium(III)acetylacetonat $[(ppy)_2Ir(acac)]$ Komplexes als Dotierstoff in EL-Anordnungen wurden externe EL-Effizienzen von 19 % bestimmt (C. Adachi et al., *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 5048).

- 30 Bislang wurden hauptsächlich elektrolumineszierende Anordnungen mit phosphoreszierenden Dotierstoffen („small molecules“) beschrieben. Im Allgemeinen wird ein bei Raumtemperatur phosphoreszierender Metallkomplex (z.B. über Kohlenstoff-Stickstoff cyclometallierter Iridium(III) Komplex bzw. Platin(II) Komplex) durch Vakuum-Verdampfungsprozesse in einer

organischen molekularen oder polymeren Matrix statistisch verteilt. Ferner kann die Dotierung durch gemeinsames Lösen von Dotierstoff und organischer Matrix in einem Lösungsmittel und anschließender Applikation durch ein Gießverfahren erfolgen (z.B. S. Lamansky, *Organic Electronics* 2001, 2, 53).

- 5 Kürzlich wurden lösliche niedermolekulare Iridium-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Fluorenyl-Pyridin bzw. Fluorenyl-Phenylpyridinliganden synthetisiert, die zwar einer Applikation aus Lösung zugänglich sind, jedoch nur sehr geringe EL-Effizienzen von 0,1 % in EL-Anordnungen aufweisen (J. C. Ostrowski et al, *Chem. Commun.* 2002, 784-785).

- 10 Die Nachteile der niedermolekularen phosphoreszierenden Emittermaterialien in EL-Anordnungen sind Löschprozesse im allgemeinen und im besonderen das Absinken der Leuchteffizienz bei höheren Spannungsdichten, was durch eine Sättigung der emittierenden Zentren aufgrund von langen Phosphoreszenzlebensdauern und/oder durch Migrationsprozesse der Dotierstoffe verursacht wird (M.A. Baldo et al. *Pure Appl. Chem.* 1999, 71 (11), 2095).

- 15 Kürzlich wurde über die direkte kovalente Anknüpfung von phosphoreszierenden Metallkomplexen an Polymere berichtet. US 0015432 A1 beschreibt Iridium-Metallkomplexe, die über Diaza- (Bipyridyl) Liganden an das konjugierte Polymer-backbone komplexiert sind. Die beschriebenen Polymere sind geladen und von Gegenionen umgeben (Polyelektrolyte), wodurch eine Migration im elektrischen Feld stattfinden kann, die sich nachteilig auf die Stabilität der Anordnungen auswirkt. Die Lichtemission dieser Polymere ist allerdings auf den orangefarbenen
20 bzw. roten Spektralbereich eingeschränkt. EP 1 138 746 A1 beschreibt verzweigte konjugierte beziehungsweise teilkonjugierte Polymere, die einen phosphoreszierenden Metallkomplex enthalten können, wobei sich nachteilig auswirkt, dass bedingt durch die Wahl der Monomeren eine Unterbrechung der Konjugation und folglich eine unerwünschte Verkürzung der Konjugationslänge herbei geführt wird, was eine Verschlechterung des Transports der
25 Ladungsträger durch die Schichten bewirkt. Weiterhin können bedingt durch den Einsatz von Iridium-Monomeren-Gemischen keine definiert zusammengesetzten Polymeren hergestellt werden, was ebenfalls von Nachteil für den Ladungsträgertransport durch die Schichten ist. WO 01/96454 A1 beschreibt Polymer-Matrizes auf Basis aromatischer Wiederholeinheiten, die einen lumineszierenden Metallkomplex enthalten können.

- 30 Für die Herstellung polymerer LEDs mit hohen Lichtausbeuten, besteht ein großer Bedarf an effizienten elektrophosphoreszierenden Polymer-Emittermaterialien, die durch einfache und kostengünstige Gieß- oder Druckverfahren verarbeitet werden können und im OLED Device zu

hohen externen Quanteneffizienzen und hoher Lebensdauer führen (OLED = organic light emitting diode).

Eine Aufgabe bestand daher darin verbesserte phosphoreszierende Polymere bereitzustellen, die sich für die Verwendung als Emittermaterialien beispielsweise in oben genannten LED's eignen
5 und einer Applikation aus Lösung zugänglich sind.

Insbesondere weiße organische Leuchtdioden, d.h. solche die weißes Licht emittieren, finden zunehmend Interesse als kostengünstige Hinterleuchtung von Flüssigkristall-Bildschirmen, als flächige Beleuchtungsquellen, oder zur Herstellung vollfarbiger Displays durch die Kombination mit Farbfiltern.

- 10 Es gibt verschiedene Möglichkeiten und Konzepte um weißes Licht mit organischen Leuchtdioden zu erzeugen. Weißes Licht entsteht durch additive Farbmischung der drei Primärfarben Rot, Grün und Blau, oder kann durch Mischen von Komplementärfarben, wie z.B. von blauem und gelbem Licht, erzeugt werden. Leuchtdioden erscheinen dann weiß, wenn sie eine sehr breite und gleichmäßige Emission über den gesamten sichtbaren Spektralbereich von 400 bis 800 nm zeigen.
- 15 Diese Emission lässt sich in der Regel nicht mit einem einzigen Emittermaterial realisieren, weshalb Mischungen verschiedenfarbiger Emittermaterialien (Komponenten) eingesetzt werden müssen. Dabei hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Aufbau der Leuchtdioden so zu wählen, dass die einzelnen Emittermaterialien in verschiedenen Schichten voneinander getrennt sind, um die gleichzeitige und separierte Emission der verschiedenfarbigen Emitter zu erreichen. Ohne diese
20 Separierung finden meist nur schwierig kontrollierbare Energietransferprozesse z.B. zwischen blauem und grünem bzw. rotem Emitter statt, was den blauen Anteil vermindert und den roten Anteil erhöht (z.B. EP-A 1 182 244). Jedoch ist auch die Separierung der Emitter in verschiedenen Schichten nicht trivial, da gewährleistet sein muss, dass die Ladungsträgerrekombination als Voraussetzung für Emission in jeder Schicht effizient und ausgewogen stattfindet. Das führt zu
25 komplizierten Mehrschichtstrukturen, die zusätzliche Zwischenschichten (z.B. zur Lokalisierung der Anregungszustände in der jeweiligen Schicht) enthalten (US-A 6.447.934) und deshalb für die Massenfertigung teuer und wenig attraktiv sind.

Es wurden weiße polymere Leuchtdioden beschrieben, die ein blau-emittierendes Polymer, z.B. Polyfluoren oder Polyvinylcarbazol, und einen geeigneten roten oder orangen Dotier-Farbstoff
30 enthalten. Die Dotierkonzentrationen müssen ganz exakt eingestellt werden und betragen oft nur Bruchteile eines Prozents (Kido et al., Applied Physics Letters 1995, 67(16), 2281). Bei Dotierung besteht immer die Gefahr der Verringerung der Langzeitstabilität aufgrund von Entmischung, Kristallisation und/oder Migration der niedermolekularen Dotierstoffe in der Emitterschicht.

Die Wahl mehrerer Emittierkomponenten hat einen weiteren gravierenden Nachteil, das sogenannte „differential-aging“ der einzelnen Emittierkomponenten, d.h. das unterschiedlich starke und schnelle Ausbleichen der individuellen Emittier, was eine Farbortverschiebung weg vom Weißpunkt - oft auch als Unbuntpunkt bezeichnet - zur Folge hat.

- 5 Viele der bislang bekannten weißen Leuchtdioden zeigen eine Abhängigkeit des Farborts von der angelegten Spannung und Helligkeit, da verschiedene Emittierkomponenten verwendet werden, die jeweils unterschiedliche Strom-Spannungs-Helligkeits Charakteristika haben.

In der Literatur wurden bislang nur zwei Beispiele auf Basis von polymeren weißen Einkomponenten Emittiermaterialien beschrieben:

- 10 Lee et al., Applied Physics Letters 2001, 79(3), 308 beschreiben ein Copolymer mit Oxadiazol, Phenylen-vinyl und Alkylether-Einheiten, das in einer Einschicht Leuchtdiode weißes Licht emittiert. Die maximale Effizienz beträgt nur 0,071 cd/A, die Betriebsspannungen sind sehr hoch, der Stromfluß gering und die Leuchtdiode zeigt eine große Abhängigkeit des Farborts von der Spannung (12V blau-grün, 20V fast weiß). Zhan et al., Synthetic Metals 2001, 124, 323
15 untersuchten ein Copolymer aus Diethinylfluoren und Thiophen-Einheiten, das in einem Zweischichtaufbau (Kupferphthalocyanin-Lochinjektionsschicht und Polymer-Emitterschicht) weißes Licht emittiert. Die externe Quanteneffizienz beträgt nur 0,01%, eine Elektrolumineszenz ist erst ab einer Spannung von 11V nachweisbar und der Stromfluß durch das Device ist gering (23,7 mA/cm² bei 19V). Beide Beispiele sind aufgrund ihrer geringen Effizienzen und
20 unbefriedigenden Strom-Spannungs-Helligkeits Charakteristik für einen technischen Einsatz ohne Relevanz.

- Eine weitere Aufgabe bestand darin, Einkomponenten-Emittiermaterialien bereitzustellen, die weißes Licht emittieren und aus Lösung verarbeitbar sind. Diese sollten bevorzugt schon im einfachen Deviceaufbau, beispielsweise im Zweischichtaufbau (Lochinjektions- und
25 Emitterschicht), effiziente weiße Emission zeigen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass phosphoreszierende Polymere, die konjugiert und neutral sind und wenigstens einen phosphoreszierenden Metallkomplex kovalent gebunden enthalten sich für die Verwendung als Emittiermaterialien beispielsweise in oben genannten LED's eignen und einer Applikation aus Lösung zugänglich sind.

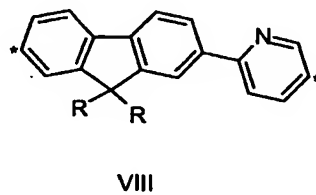
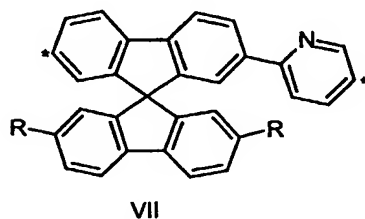
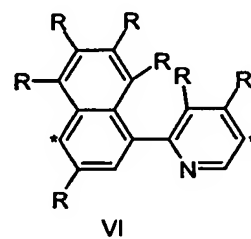
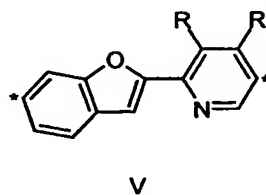
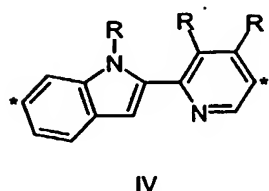
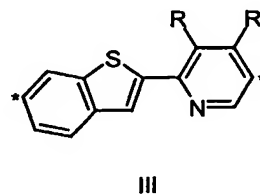
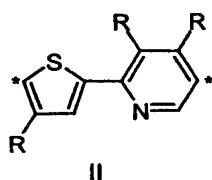
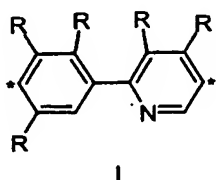
- 30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit phosphoreszierende Polymere, die konjugiert und neutral sind und wenigstens einen phosphoreszierenden Metallkomplex kovalent gebunden enthalten.

- Dabei bedeutet konjugiert im Sinne der Erfindung, dass die Hauptkette der Polymere entweder vollständig konjugiert oder teilweise konjugiert sein kann. Vorteilhaft für einen guten Ladungsträgertransport ist eine große Konjugationslänge in der Hauptkette, weshalb Polymere mit einer solchen Konjugationslänge, insbesondere Polymere mit vollständig konjugierter Hauptkette, bevorzugt sind.

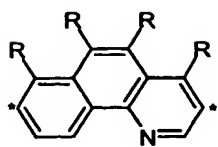
Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere sind vorzugsweise unverzweigt, was im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sie teilweise lediglich kurze Seitenketten enthalten können, welche der kovalenten Anknüpfung der phosphoreszierenden Metallkomplexe dienen, jedoch keine Wachstumsstellen des Polymers und somit keine Verzweigungen sind.

- 10 Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere zeigen Elektrophosphoreszenz, d.h. phosphoreszieren - beispielsweise im OLED - durch elektrische Anregung. Sie können aber außerdem optisch zur Phosphoreszenz angeregt werden.

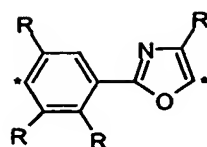
- Bevorzugt sind dies phosphoreszierende konjugierte Polymere, die wenigstens einen phosphoreszierenden Metallkomplex über wenigstens einen Liganden L^1 kovalent gebunden enthalten, wobei der Ligand L^1 für Einheiten ausgewählt aus den Formeln I bis XXIXc steht,



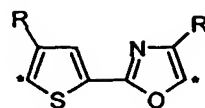
- 7 -



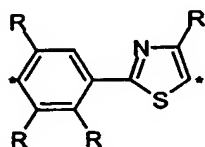
IX



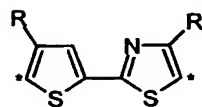
X



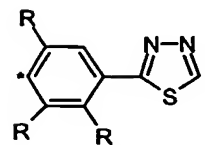
XI



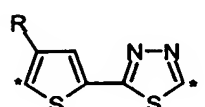
XII



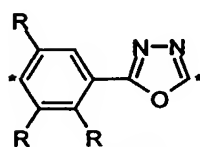
XIII



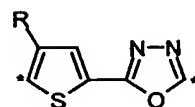
XIV



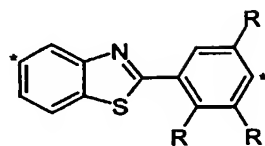
XV



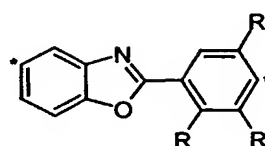
XVI



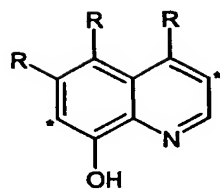
XVII



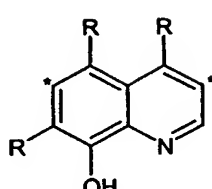
XVIII



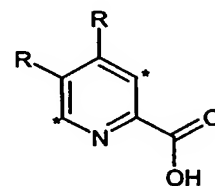
XIX



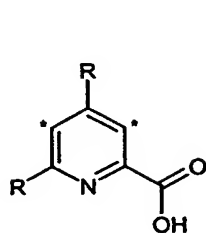
XX



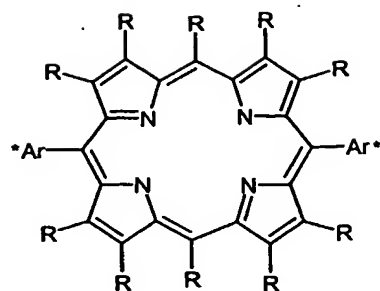
XXI



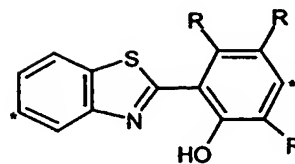
XXII



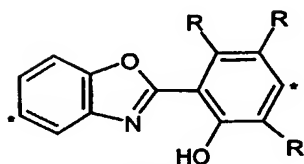
XXIII



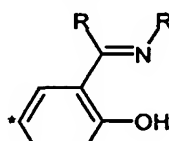
XXIV



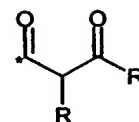
XXV



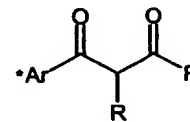
XXVI



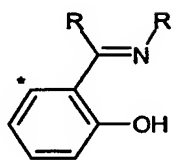
XXVIIa



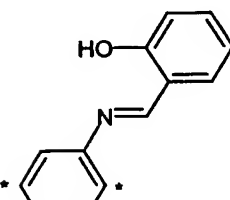
XXVIII



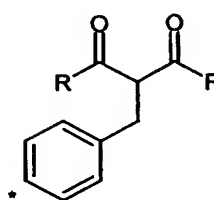
XXIX



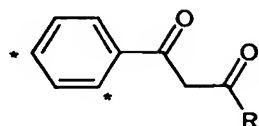
XXVIIb



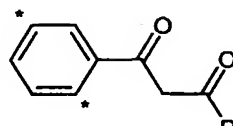
XXVIIc



XXIXa



XXIXb



XXIXc

- R gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, F, CF₃, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte C₅-C₂₀-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen und/oder für eine lineare oder verzweigte, teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxycarbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino- oder Alkylarylaminogruppe oder für eine Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe stehen, wobei Alkyl C₁-C₃₀-Alkyl und Aryl C₅-C₂₀-Aryl bedeutet, und

Ar für gegebenenfalls substituierte Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Thienylen und/oder Fluorenylen Einheiten steht.

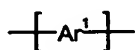
L^1 kann in den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymeren entweder Bestandteil der konjugierten Hauptkette sein, direkt kovalent als eine der oben genannten Seitenketten an die Hauptkette gebunden sein, über ein Bindeglied, im Folgenden Spacer genannt, kovalent an die Hauptkette gebunden sein oder Bestandteil der Endgruppen des Polymeren sein.

- 5 Bevorzugt ist L^1 in den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymeren entweder Bestandteil der konjugierten Hauptkette oder Bestandteil der Endgruppen.

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist L^1 in den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymeren Bestandteil der Endgruppen.

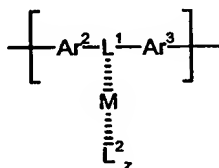
- Bei Koordination an das Metallzentrum kann aus den oben aufgeführten Ligandeneinheiten L^1 an
 10 den entsprechenden Koordinationstellen gegebenenfalls die Abspaltung von H erfolgen, so dass dann L^1 in den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymeren die oben aufgeführte Struktur ohne diese gegebenenfalls abgespaltenen H-Atome beschreibt. Dies kann insbesondere bei Koordination über Kohlenstoff-Koordinationsstellen und Sauerstoff-Koordinationsstellen aus ursprünglichen Hydroxygruppen der Fall sein. Das gleiche gilt für die
 15 Liganden L^2 bzw. L, welche erst im Folgenden erwähnt werden.

Besonders bevorzugt Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind phosphoreszierende konjugierte Polymere, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-I oder A und B-II enthalten oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzen,

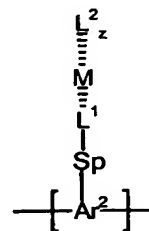


20

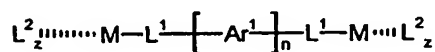
A



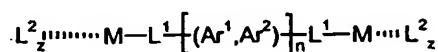
B-Ia



B-II



C



D

wobei

Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheiten und/oder gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen,

5 L^1 und L^2 gleich oder verschieden sind und

L^1 eine der oben genannten Bedeutungen hat, wobei im Falle von Strukturen B-II, C und D eine der beiden Verknüpfungspositionen – sofern eine zweite vorhanden ist – durch H, F, CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheit und/oder
 10 eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel und/oder durch eine lineare oder verzweigte, teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxycarbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-,
 15 Diarylamino- oder Alkylarylamino- oder durch eine Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe, wobei Alkyl C_1 - C_{30} -Alkyl und Aryl C_5 - C_{20} -Aryl bedeutet, abgesättigt ist und

L^2 unabhängig von L^1 eine der oben für L^1 genannten Bedeutungen hat, wobei beide Verknüpfungspositionen unabhängig voneinander – bzw. sofern keine zweite vorhanden ist die Verknüpfungsposition – durch H, F, CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel und/oder durch eine lineare oder verzweigte,
 20 teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxycarbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino- oder Alkylarylamino- oder durch eine Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe, wobei Alkyl C_1 - C_{30} -Alkyl und Aryl C_5 - C_{20} -Aryl bedeutet, abgesättigt sind und unter Verknüpfungspositionen die in den Formeln I bis
 25 XXIX mit * gekennzeichneten Positionen zu verstehen sind,
 30

die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,

M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II), Gallium(III) oder Rhodium(III) steht,

- n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000,
- z für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und
- Sp ein Spacer ist, insbesondere eine lineare oder verzweigte C₂-C₁₅-Alkyleneinheit oder eine C₂-C₁₅-Heteroalkyleneinheit mit 1 bis 3 Kettenheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, eine C₅-C₂₀-Aryleneinheit und/oder eine Heteroaryleneinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel ist oder eine C₁-C₁₂-Alkylencarbonsäure- oder C₁-C₁₂-Alkylen-dicarbonsäure- oder eine C₁-C₁₂-Alkylencarbonsäureamid- oder eine C₁-C₁₂-Alkylendi-carbonsäureamideinheit.
- 10 Dabei ist die allgemeine Formel D im Sinne der Erfindung so zu verstehen, dass Ar¹ und Ar² verschieden sind und eine Copolymerkette bilden, welche alternierend, blockartig oder statistisch verteilt Wiederholungseinheiten -Ar¹- und -Ar²- enthält, wobei die Copolymerkette die Wiederholungseinheit -Ar¹- zu einem prozentualen Anteil von 0,1 bis 99,9 % und die Wiederholungseinheit -Ar²- zu einem prozentualen Anteil von 0,1 bis 99,9 % enthalten kann mit
- 15 der Maßgabe, dass beide Anteile addiert 100 % ergeben. Die Gesamtanzahl aller Wiederholungseinheiten -Ar¹- und -Ar²- im Polymeren ist n.

Für den Fall, dass Ar² und Ar³ in der wiederkehrenden Einheit B-Ia gleich Ar¹ in der wiederkehrenden Einheit A entsprechen, enthält das erfindungsgemäße phosphoreszierende konjugierte Polymere, gleichbedeutend zu obiger Formulierung, wiederkehrende Einheiten der

20 allgemeinen Formeln A und B-Ib,



worin Ar¹, L¹, L², M und z die oben genannte Bedeutung haben.

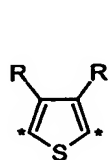
- Im Rahmen der Erfindung können auch die erfindungsgemäßen Polymere enthaltend
- 25 wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel A und B-I, d.h. B-Ia und B-Ib, oder B-II jeweils mehrere, insbesondere zwei unterschiedliche Einheiten der allgemeinen Formel A enthalten, d.h. mehrere verschiedene Einheiten der allgemeinen Formeln A und Einheiten der allgemeinen Formel B-I, d.h. B-Ia und B-Ib, oder B-II enthalten.

Besonders bevorzugt Gegenstand der Erfindung sind weiterhin phosphoreszierende konjugierte Polymere, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-Ia, A und B-Ib oder A und B-II enthalten oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzen,

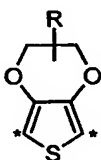
5 wobei

Ar¹, Ar² und Ar³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Einheiten ausgewählt aus Thiopheneinheiten der Formel XXX und XXXI, Benzol-, Biphenyl- und Fluoreneinheiten der Formeln XXXII bis XXXIV und/oder Heterocyclen der Formeln XXXV bis XXXXIV und/oder Einheiten der Formeln XXXXV bis XXXXVIII stehen, wobei

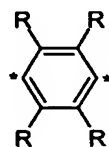
10



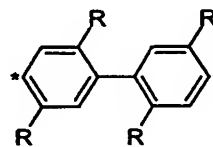
XXX



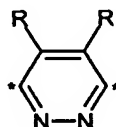
XXXI



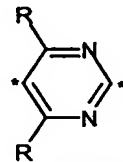
XXXII



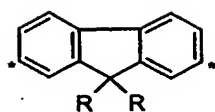
XXXIII



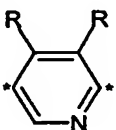
XXXVI



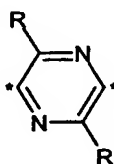
XXXVII



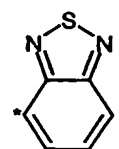
XXXIV



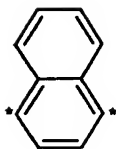
XXXV



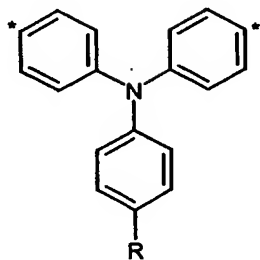
XXXVIII



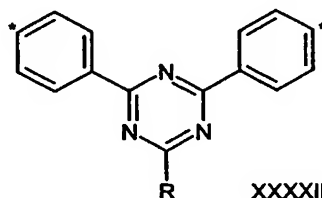
XXXIX



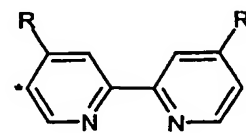
XXXX



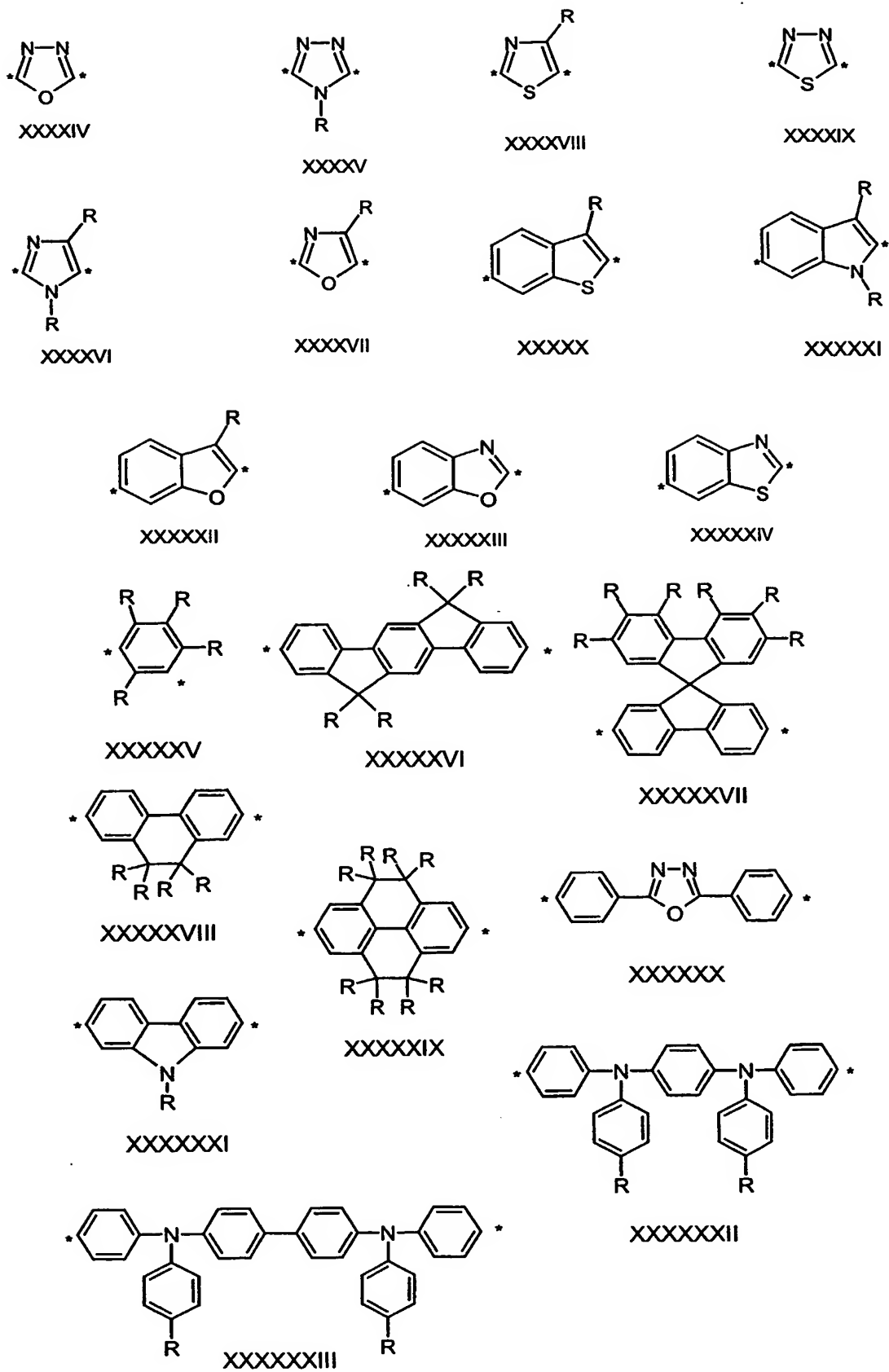
XXXXI



XXXXII



XXXXIII



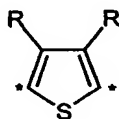
R gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, F, CF₃, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte C₅-C₂₀-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen und/oder für eine lineare oder verzweigte, teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxycarbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino- oder Alkylarylamino- oder für eine Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe stehen, wobei Alkyl C₁-C₃₀-Alkyl und Aryl C₅-C₂₀-Aryl bedeutet, und

L¹ und L² gleich oder verschieden sind und die oben genannten Bedeutungen haben und M, n, z und Sp die oben genannten Bedeutungen haben.

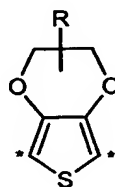
Besonders bevorzugt sind dies phosphoreszierende konjugierte Polymere, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-Ia, A und B-Ib oder A und B-II enthalten oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzen,

wobei

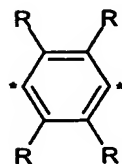
Ar¹, Ar² und Ar³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Einheiten ausgewählt aus Thiopheneinheiten der Formel XXX und XXXI, Benzol-, Biphenyl- und Fluoreneinheiten der Formeln XXXII bis XXXIV und/oder Einheiten der Formeln XXXXXVI bis XXXXXX stehen,



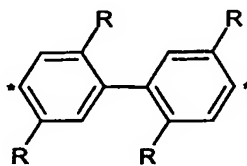
XXX



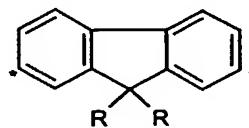
XXXI



XXXII

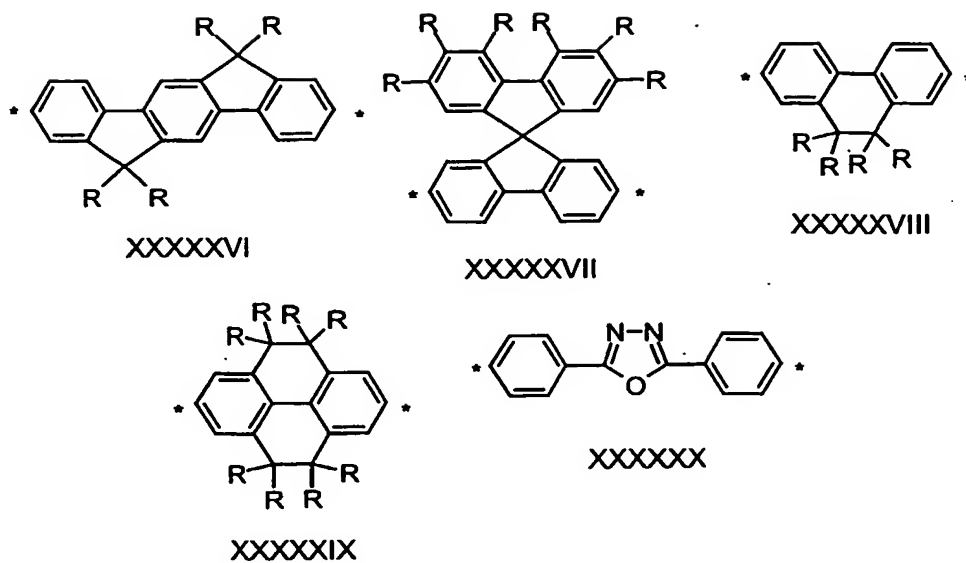


XXXIII

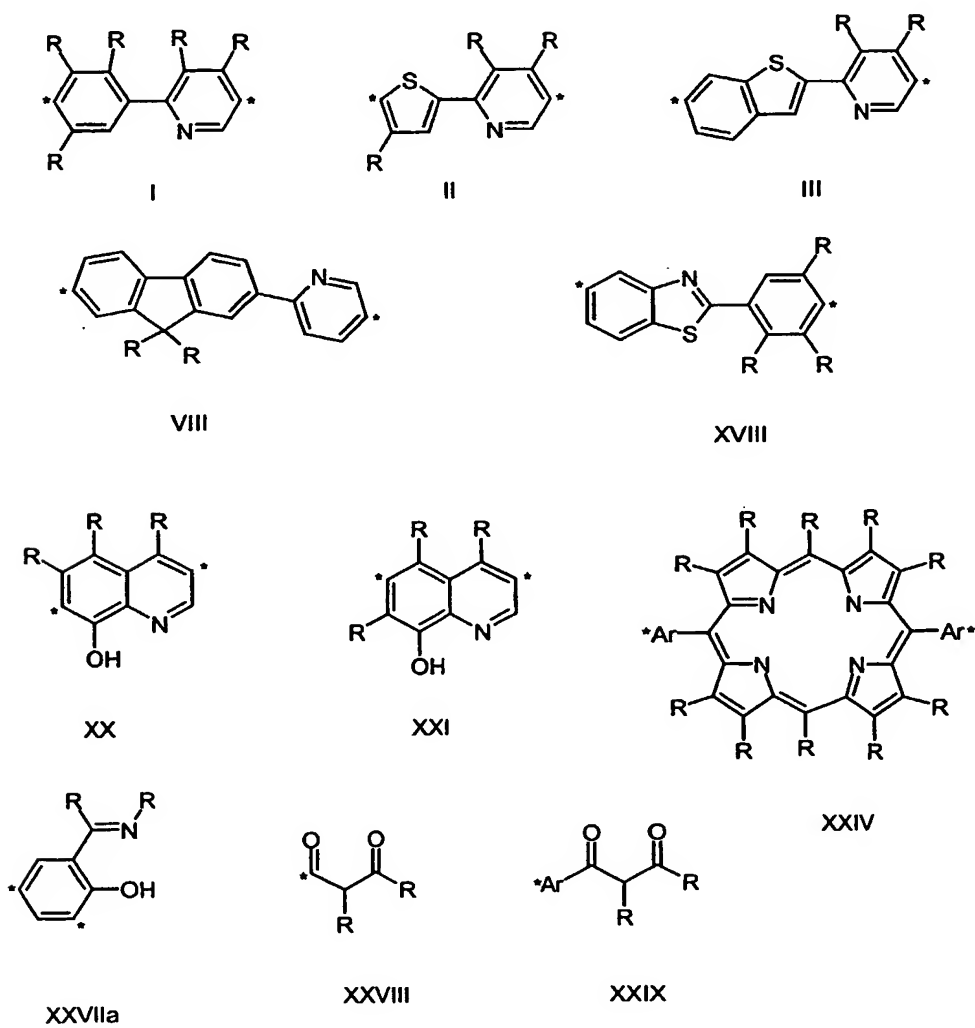


XXXIV

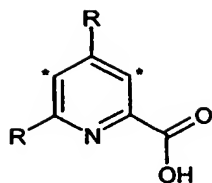
- 15 -



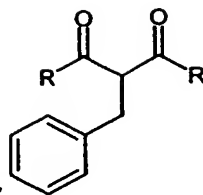
L¹ und L² Einheiten ausgewählt aus den Formeln I, II, III, VIII, XVIII, XX, XXI, XXIII, XXIV, XXVIIa, XXVIII, XXIX und XXIXa sind und



- 16 -



XXIII



XXIXa

R eine der oben genannten Bedeutungen hat,

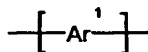
M für Osmium(II), Iridium(III), Platin(II) oder Rhodium(III) steht,

5 n für eine ganze Zahl von 5 bis 500,

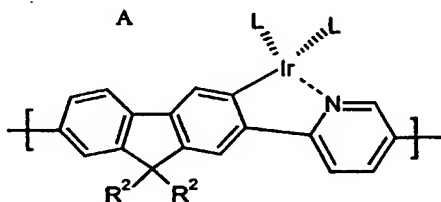
z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

Sp für eine C₁-C₆- Alkylenoxy- oder eine C₁-C₆- Alkylencarbonsäure oder eine C₁-C₆- Alkylendicarbonsäure steht.

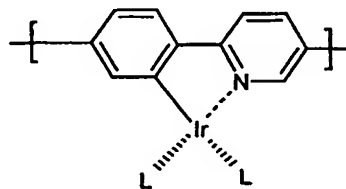
Ganz besonders bevorzugt sind dies phosphoreszierende konjugierte Polymere, die wieder-
 10 kehrende Einheiten ausgewählt aus den folgenden allgemeinen Formeln A und B-I-1 bis B-I-6 oder
 A und B-II-1 bis B-II-4 enthalten oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C-1, C-2 oder C-3
 oder D-1, D-2 oder D-3 besitzen,



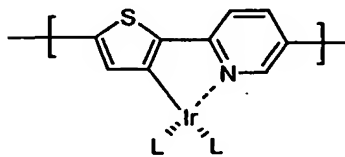
A



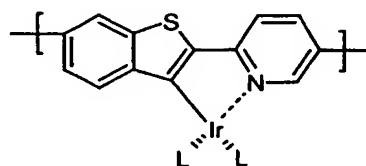
B-I-1



B-I-2

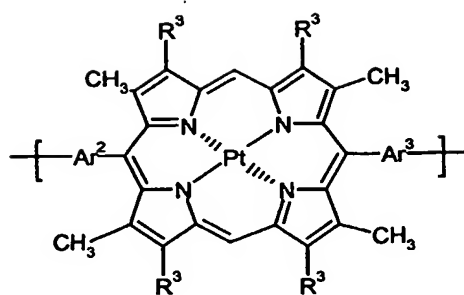


B-I-3

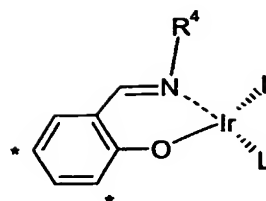


B-I-4

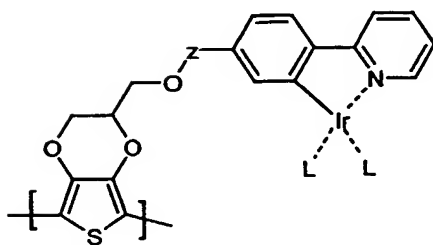
- 17 -



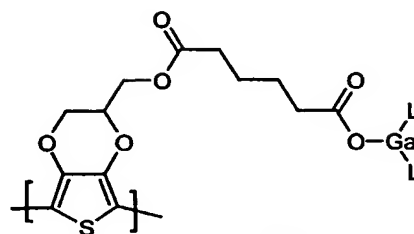
B-I-5



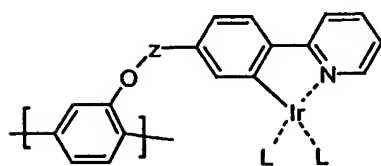
B-I-6



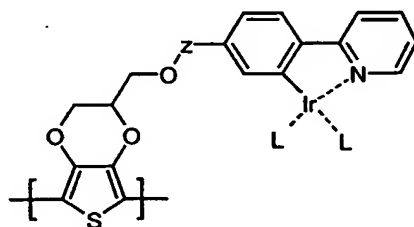
B-II-1



B-II-2

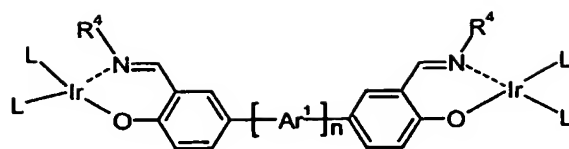


B-II-3

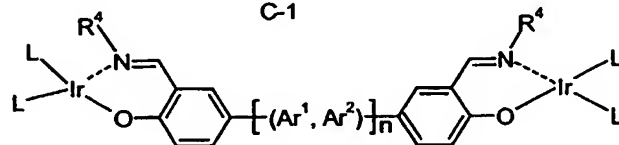


B-II-4

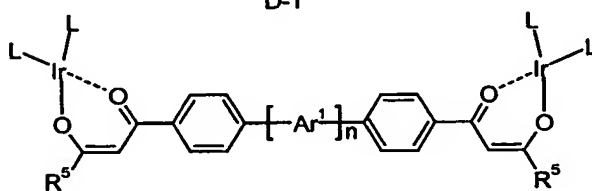
- 18 -



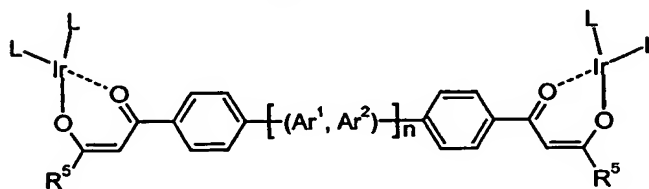
C-1



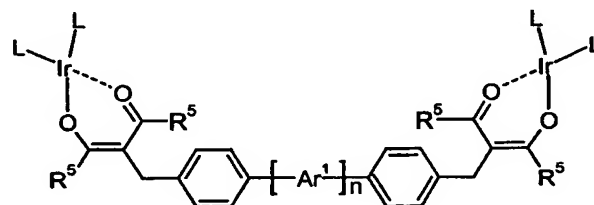
D-1



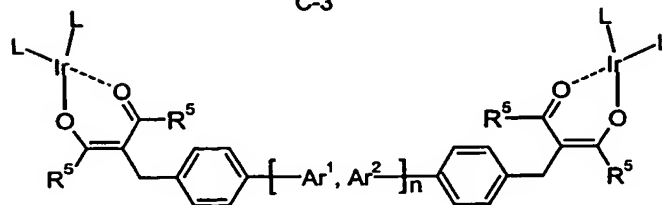
C-2



D-2



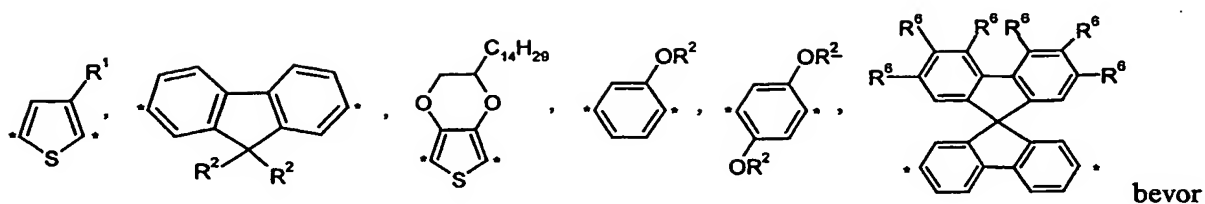
C-3



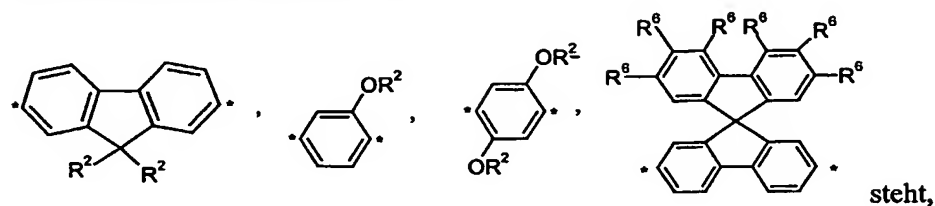
D-3

wobei

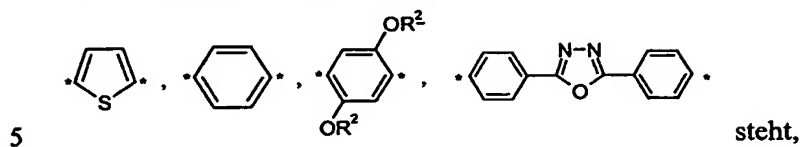
Ar¹ für Einheiten ausgewählt aus



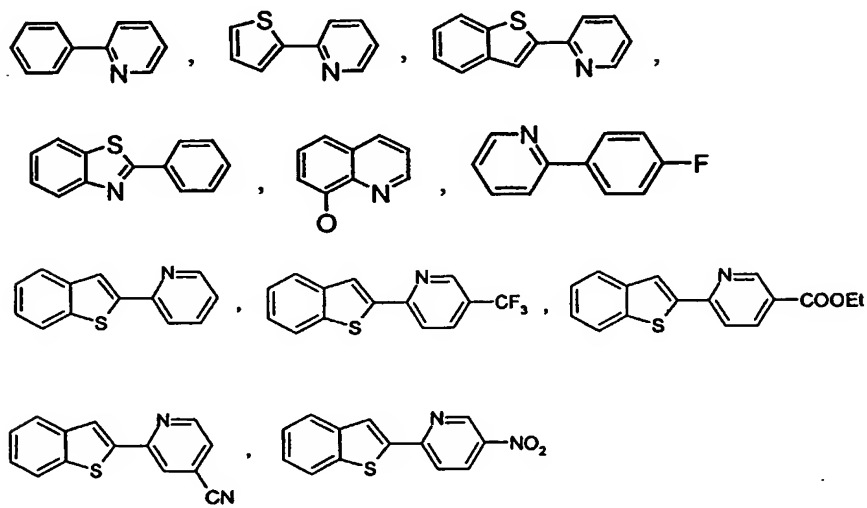
zugt für Einheiten ausgewählt aus



Ar² für Einheiten ausgewählt aus



L für Liganden ausgewählt aus



R¹ für Dodecyl,

10 R² für n-Octyl und 2-Ethylhexyl,

R³ für Methyl und Ethyl,

R⁴ für Methyl und n-Hexyl,

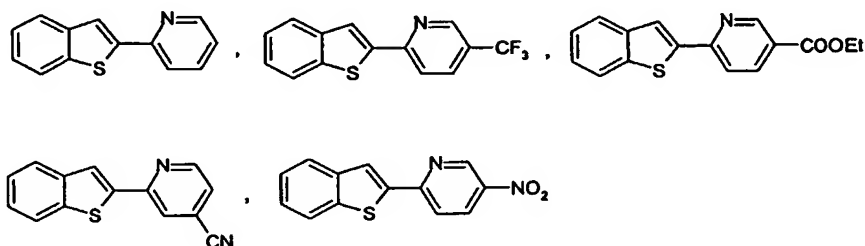
R⁵ für Methyl und Phenyl,

R^6 für H, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe stehen,

Z für eine CH_2 oder $C=O$ Gruppe steht und

n die oben genannte Bedeutung hat.

- 5 In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung steht L oder L^2 insbesondere für Liganden ausgewählt aus den folgenden



Die dabei resultierenden erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymere eignen sich besonders gut als rote Emitter.

- 10 Die Summe der Anzahl der Wiederholungseinheiten A und B, wobei B im Folgenden für die allgemeinen Formeln B-I (d.h. B-Ia oder B-Ib) oder B-II sowie für die bevorzugten allgemeinen Formeln B-I-1 bis B-I-5 oder B-I-6 oder B-II-1 bis B-II-4 steht, ist p, wobei p für eine ganze Zahl von 3 bis 10000, bevorzugt für 5 bis 500, steht. Die Wiederholungseinheiten A und B können alternierend, blockartig oder statistisch verteilt im Polymeren angeordnet sein. Der prozentuale
- 15 Anteil der Wiederholungseinheiten A an der Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in einem Polymeren kann von 0 bis 99,9 %, bevorzugt von 75,0 bis 99,9 %, sein; der prozentuale Anteil der Wiederholungseinheiten B an der Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in einem Polymeren kann von 0,1 bis 100 %, bevorzugt von 0,1 bis 25 %, sein, mit der Maßgabe, dass beide prozentualen Anteile addiert 100 % ergeben.
- 20 Alle Reste R in den oben aufgeführten Einheiten L^1 , L^2 , Ar^1 , Ar^2 oder Ar^3 können im Sinne der Erfindung in unterschiedlichen dieser Einheiten gleich oder verschieden sein sowie auch innerhalb einer dieser Einheiten gleich oder verschieden sein.

Die mit * gekennzeichneten Positionen aller vorangehenden und folgenden allgemeinen Formeln, auch Verknüpfungspositionen genannt, sind als die Positionen zu verstehen, über die eine

- 25 Verknüpfung der jeweiligen Einheit zu weiteren gleichen oder verschiedenen Einheiten erfolgen kann.

An den Endgruppen der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere sind vorzugsweise entweder über einen Liganden L^1 phosphoreszierende Metallkomplexe angebunden, wie beispielsweise bei erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymeren mit Strukturen der allgemeinen Formeln C, C-1, C-2 oder C-3 oder D, D-1, D-2 oder D-3 oder die freien Verknüpfungspositionen sind vorzugsweise durch H oder Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, beispielsweise bei erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymeren enthaltend Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formeln A und B, abgesättigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform zeigen die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere gegenüber bekannten phosphoreszierenden Polymeren einen Vorteil dahingehend, dass sie definiert zusammengesetzt sind, wobei definiert zusammengesetzt in diesem Zusammenhang nicht auf die Kettenlänge bezogen ist; die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere zeigen wie auch die unkomplexierten Ligandpolymere eine Kettenlängen- oder Molmassen-Verteilung (M_w). Diese definierte Zusammensetzung ist bedingt durch die gezielte Herstellung unkomplexierter Ligandpolymere, die gut aufgereinigt und eindeutig charakterisiert werden können und anschließend mit entsprechenden Übergangsmetall-Precursorkomplexen komplexiert werden.

Überraschend wurde weiterhin gefunden, dass phosphoreszierende konjugierte Polymere, die zusätzlich zur Phosphoreszenz des oder der kovalent gebundenen phosphoreszierenden Metallkomplexe(s) Fluoreszenz in der konjugierten Hauptkette zeigen, weißes Licht emittieren und aus Lösung verarbeitbar sind.

Solche erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymere werden im Folgenden als lumineszierende Polymere bezeichnet.

Zur besseren Übersicht ist die Numerierung der Strukturen für die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere sowie für deren Bestandteile unabhängig von der der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymere. Numerierungen für Strukturen der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere sowie für deren Bestandteile stehen in Klammern und sind daher leicht von denen für erfindungsgemäße phosphoreszierende Polymere und deren Bestandteilen zu unterscheiden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit lumineszierende Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine konjugierte Hauptkette besitzen und wenigstens einen Metallkomplex kovalent gebunden enthalten, wobei die Lumineszenz eine Kombination aus der Fluoreszenz der konjugierten Hauptkette und der Phosphoreszenz des oder der kovalent gebundenen Metallkomplexe(s) ist.

Dabei bedeutet konjugiert im Sinne der Erfindung, dass die Hauptkette der Polymere entweder vollständig konjugiert oder teilweise konjugiert sein kann. Vorteilhaft für einen guten Ladungsträgertransport ist eine große Konjugationslänge in der Hauptkette, weshalb Polymere mit einer solchen Konjugationslänge, insbesondere Polymere mit vollständig konjugierter Hauptkette, 5 bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere sind vorzugsweise unverzweigt, was im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sie teilweise lediglich kurze Seitenketten enthalten können, welche der kovalenten Anknüpfung der phosphoreszierenden Metallkomplexe dienen, jedoch keine Wachstumsstellen des Polymers und somit keine Verzweigungen sind.

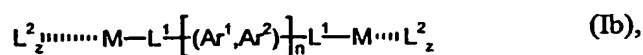
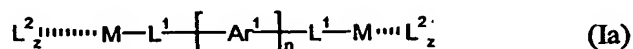
10 Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere zeigen Elektrolumineszenz, d.h. lumineszieren - beispielsweise im OLED - durch elektrische Anregung. Sie können aber außerdem optisch zur Lumineszenz angeregt werden.

Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere emittieren bevorzugt weißes Licht. Unter weißem Licht im Sinne der Erfindung ist Licht zu verstehen, das durch einen Farbort im 15 Chromatizitätsdiagramm gemäß CIE 1931 (Commission Internationale de l'Eclairage) definiert ist, wobei für die Farbkoordinate x Werte von 0,20 bis 0,46 und unabhängig von x für die Farbkoordinate y Werte von 0,20 bis 0,46 stehen können. D.h. unter weißem Licht im Sinne der Erfindung ist weißes oder weiß-ähnliches Licht mit einem Farbort, definiert durch die Farbkoordinaten $x = 0,33 \pm 0,13$ und $y = 0,33 \pm 0,13$ im Chromatizitätsdiagramm gemäß CIE 1931, 20 wobei x und y unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Werte von 0,20 bis 0,46 stehen können. Die für die Farbkoordinaten angegebenen Wertebereiche sind kontinuierliche Wertebereiche. Besonders bevorzugt emittieren die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere weißes Licht das durch einen Farbort im Chromatizitätsdiagramm gemäß CIE 1931 definiert ist, wobei für die Farbkoordinate x Werte von 0,28 bis 0,38 und unabhängig von x für die 25 Farbkoordinate y Werte von 0,28 bis 0,38 stehen können.

Das emittierte Licht ist im Sinne der Erfindung eine Kombination aus der Fluoreszenz der konjugierten Hauptkette und der Phosphoreszenz des oder der kovalent gebundenen Metallkomplexe(s), deren emittiertes Licht jeweils einzeln betrachtet in der Farbe verschieden von weiß sein kann und dies bevorzugt auch ist. Erst die additive Farbmischung beispielsweise von 30 emittiertem Licht der Primärfarben Rot, Grün und Blau oder einer Mischung von Komplementärfarben lässt das emittierte Licht in Summe weiß erscheinen.

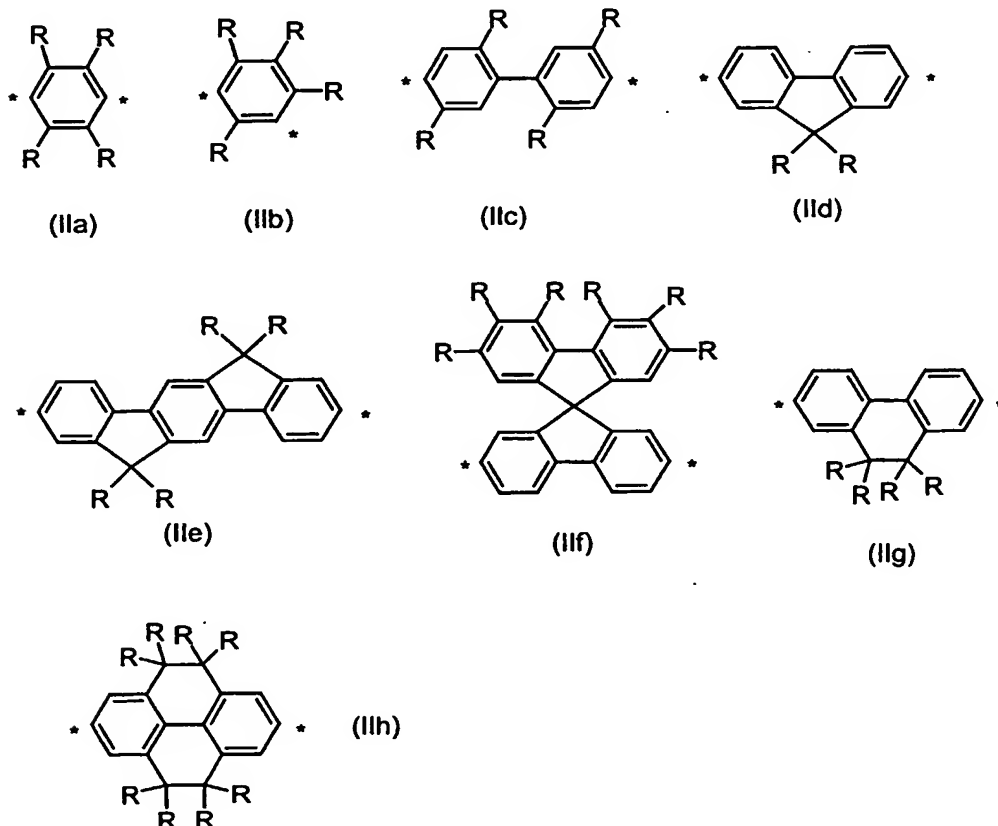
Bevorzugt Gegenstand der Erfindung sind lumineszierende Polymere, worin der oder die Metallkomplex(e), die gleich oder verschieden sein können, kovalent an die Kettenenden der konjugierten Hauptkette gebunden sind.

Besonders bevorzugt sind dies lumineszierende Polymere, die eine Struktur der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) besitzt

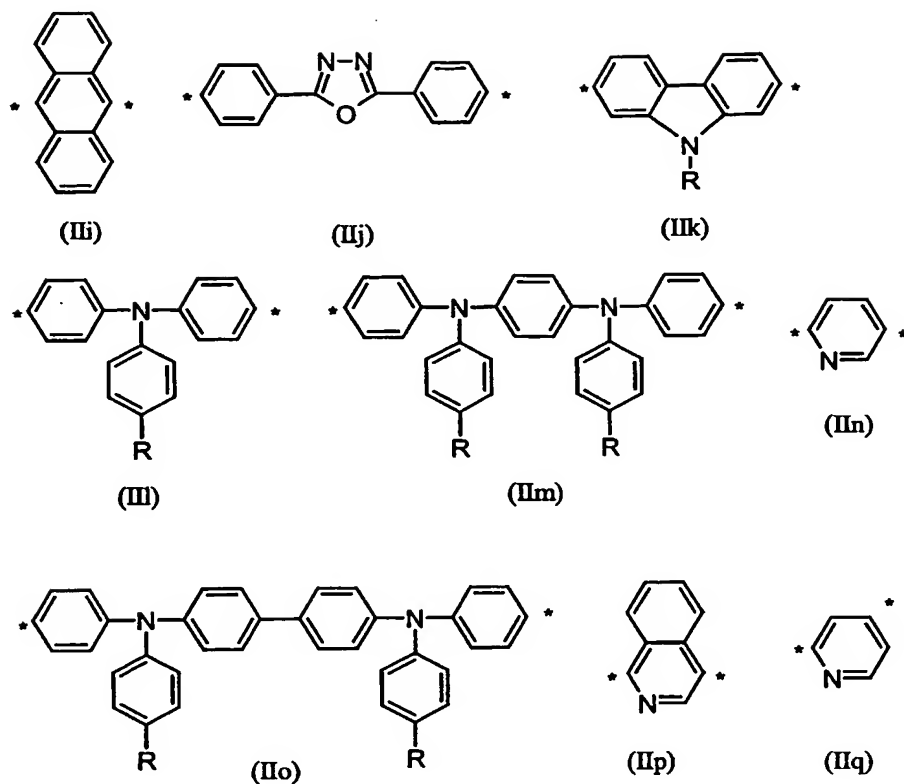


wobei

10 Ar^1 für Einheiten ausgewählt aus gegebenenfalls substituierten Phenyleneinheiten (IIa) oder (IIb), Biphenyleneinheiten (IIc), Fluorenyleneinheiten (IId), Dihydroindenofluorenyleneinheiten (IIe), Spirobifluorenyleneinheiten (IIf), Dihydrophenanthryleneinheiten (IIg) oder Tetrahydropyrenyleneinheiten (IIh) steht,

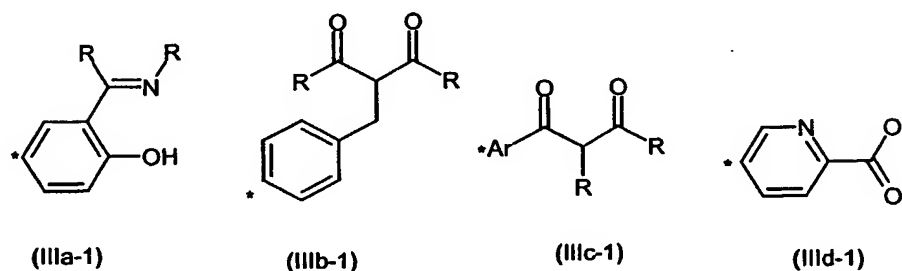


Ar^2 von Ar^1 verschieden ist und für Einheiten ausgewählt aus (IIa) bis (IIq) steht,



L^1 und L^2 jeweils gleich oder verschieden sind und

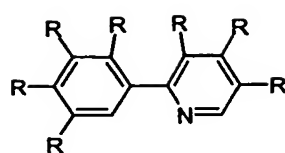
L¹ ein Ligand der Formeln (IIIa-1) bis (IIId-1) ist,



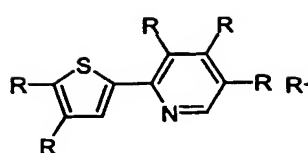
worin

5 Ar für Einheiten ausgewählt aus gegebenenfalls substituierten Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Thienylen oder Fluorenylen Einheiten steht,

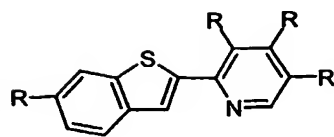
L² unabhängig von L¹ ein Ligand ausgewählt aus Einheiten der Formeln (IVa-1) bis (IVy-1) ist,



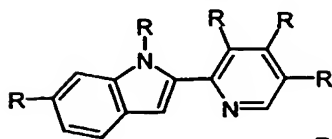
(IVa-1)



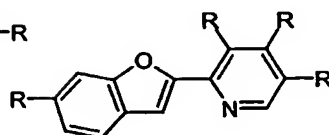
(IVb-1)



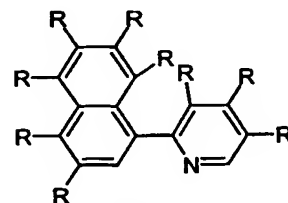
(IVc-1)



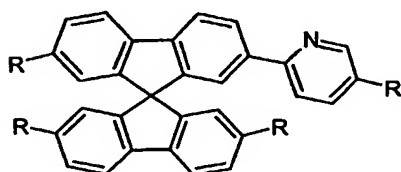
(IVd-1)



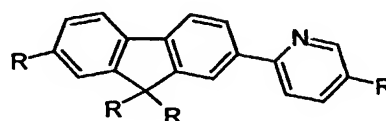
(IVe-1)



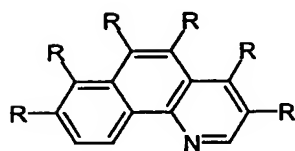
(IVf-1)



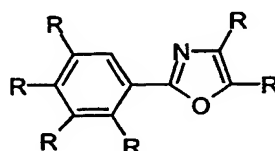
(IVg-1)



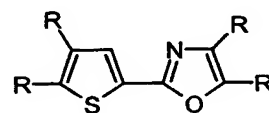
(IVh-1)



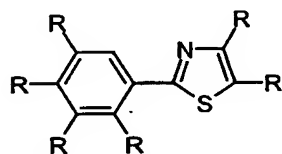
(IVi-1)



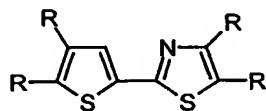
(IVj-1)



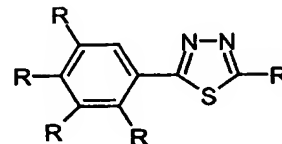
(IVk-1)



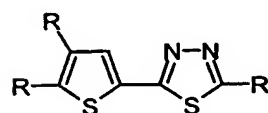
(IVl-1)



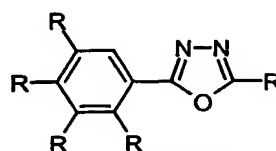
(IVm-1)



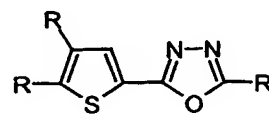
(IVn-1)



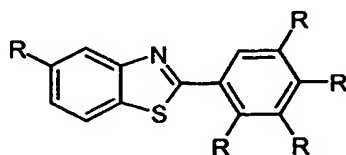
(IVo-1)



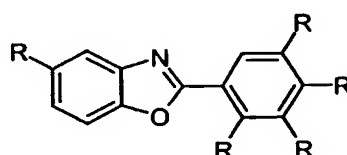
(IVp-1)



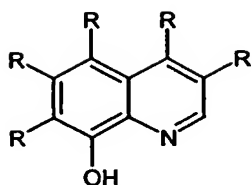
(IVq-1)



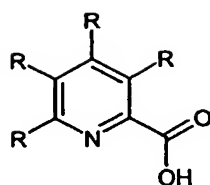
(IVr-1)



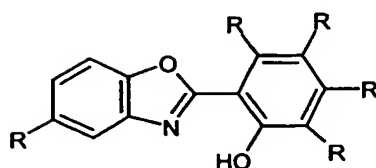
(IVs-1)



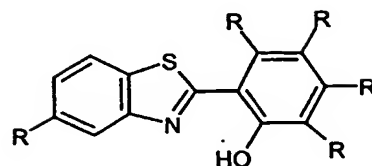
(IVt-1)



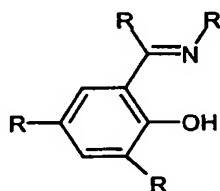
(IVu-1)



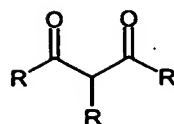
(IVv-1)



(IVw-1)



(IVx-1)



(IVy-1)

die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,

M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Rhodium(III) steht,

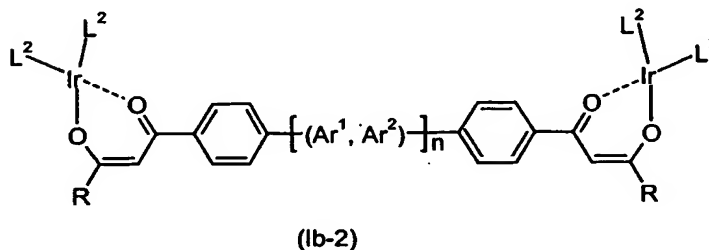
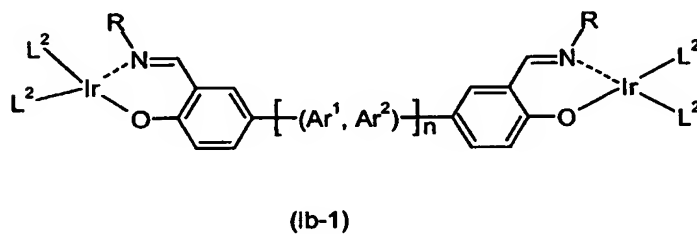
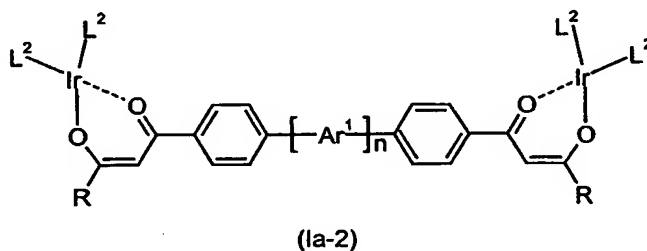
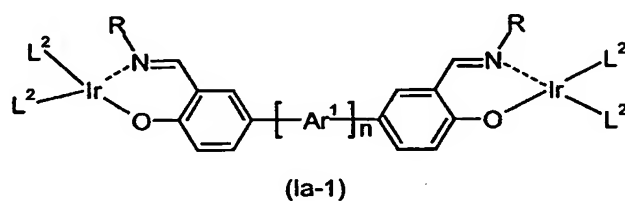
n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000, bevorzugt von 10 bis 5000, besonders bevorzugt von 20 bis 1000, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 500 steht,

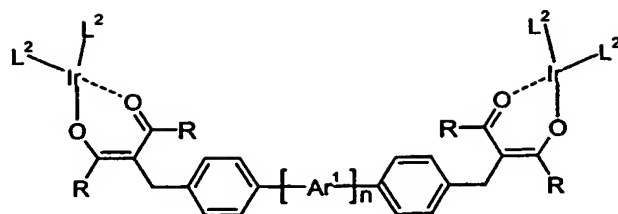
5 z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

R gleiche oder verschiedene Reste sind und unabhängig voneinander für H, F, CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls
 10 C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen und/oder für eine lineare oder verzweigte, teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxycarbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino- oder
 15 Alkylarylaminogruppe oder für eine Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe stehen, wobei Alkyl C_1 - C_{30} -Alkyl und Aryl C_5 - C_{20} -Aryl bedeutet.

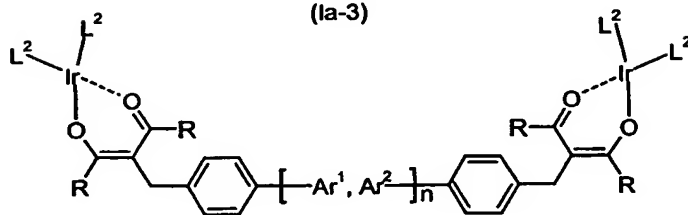
Unter n ist in den allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) und im Folgenden die mittlere Anzahl von Wiederholungseinheiten zu verstehen, da die lumineszierenden Polymere bevorzugt eine Molmassenverteilung besitzen.

- Bei Koordination an das Metallzentrum kann aus den oben aufgeführten Ligandeneinheiten L^1 oder L^2 an den entsprechenden Koordinationstellen gegebenenfalls die Abspaltung von H erfolgen, so dass dann L^1 in den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymeren die oben aufgeführte Struktur ohne diese gegebenenfalls abgespaltenen H-Atome beschreibt. Dies kann insbesondere bei Koordination über Kohlenstoff-Koordinationsstellen und Sauerstoff-Koordinationsstellen aus ursprünglichen Hydroxygruppen der Fall sein.
- 10 Ganz besonders bevorzugt sind dies lumineszierende Polymere, die eine Struktur der allgemeinen Formeln (Ia-1), (Ia-2), (Ib-1), (Ib-2), (Ia-3) oder (Ib-3) besitzen,





(Ia-3)



(Ib-3)

worin

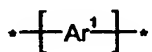
R für eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe steht und

n, Ar¹, Ar² und L² die oben genannte Bedeutung haben.

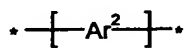
- 5 Dabei sind die allgemeinen Formeln (Ib-1), (Ib-2) und (Ib-3) im Sinne der Erfindung so zu verstehen, dass Ar¹ und Ar² verschieden sind und eine Copolymerkette bilden, welche alternierend, blockartig oder statistisch verteilt Wiederholungseinheiten -Ar¹- und -Ar²- enthält, wobei die Copolymerkette die Wiederholungseinheit -Ar¹- zu einem prozentualen Anteil von 0,1 bis 99,9 % und die Wiederholungseinheit -Ar²- zu einem prozentualen Anteil von 0,1 bis 99,9 %
- 10 enthalten kann mit der Maßgabe, dass beide Anteile addiert 100 % ergeben. Die Gesamtanzahl aller Wiederholungseinheiten -Ar¹- und -Ar²- im Polymeren ist n.

Ebenfalls bevorzugt Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lumineszierende Polymere, worin der oder die Metallkomplex(e), die gleich oder verschieden sein können, kovalent an die konjugierte Hauptkette gebunden sind.

- 15 Besonders bevorzugt sind dies lumineszierende Polymere, die n wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln (Ic-1) und (Id) oder (Ic-1), (Ic-2) und (Id) enthalten,

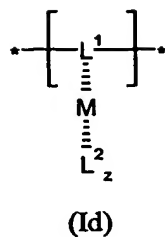


(Ic-1)



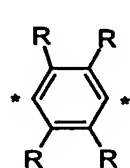
(Ic-2)

- 29 -

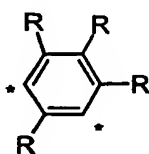


wobei

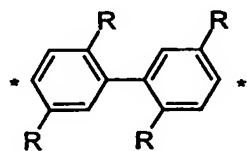
5 Ar^1 für Einheiten ausgewählt aus gegebenenfalls substituierten Phenyleneinheiten (IIa) oder (IIb), Biphenyleneinheiten (IIc), Fluorenyleneinheiten (IIId), Dihydroindenofluorenyleneinheiten (IIe), Spirobifluorenyleneinheiten (IIIf), Dihydrophenanthryleneinheiten (IIg) oder Tetrahydropyrenyleneinheiten (IIh) steht,



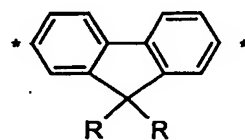
(IIa)



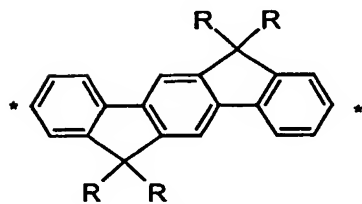
(IIb)



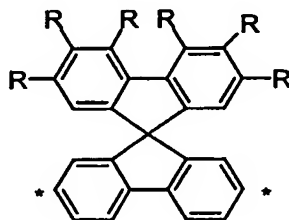
(IIc)



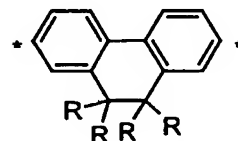
(IIId)



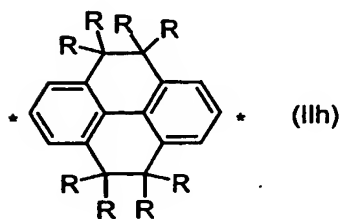
(IIe)



(IIIf)

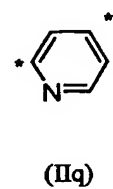
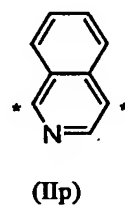
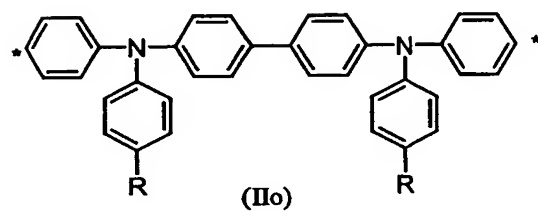
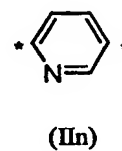
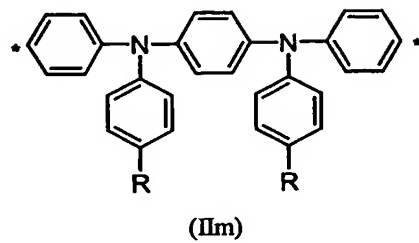
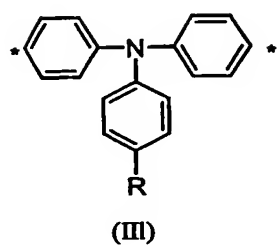
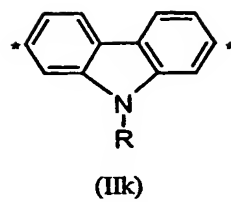
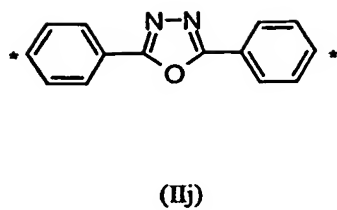
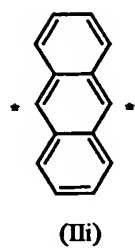


(IIg)



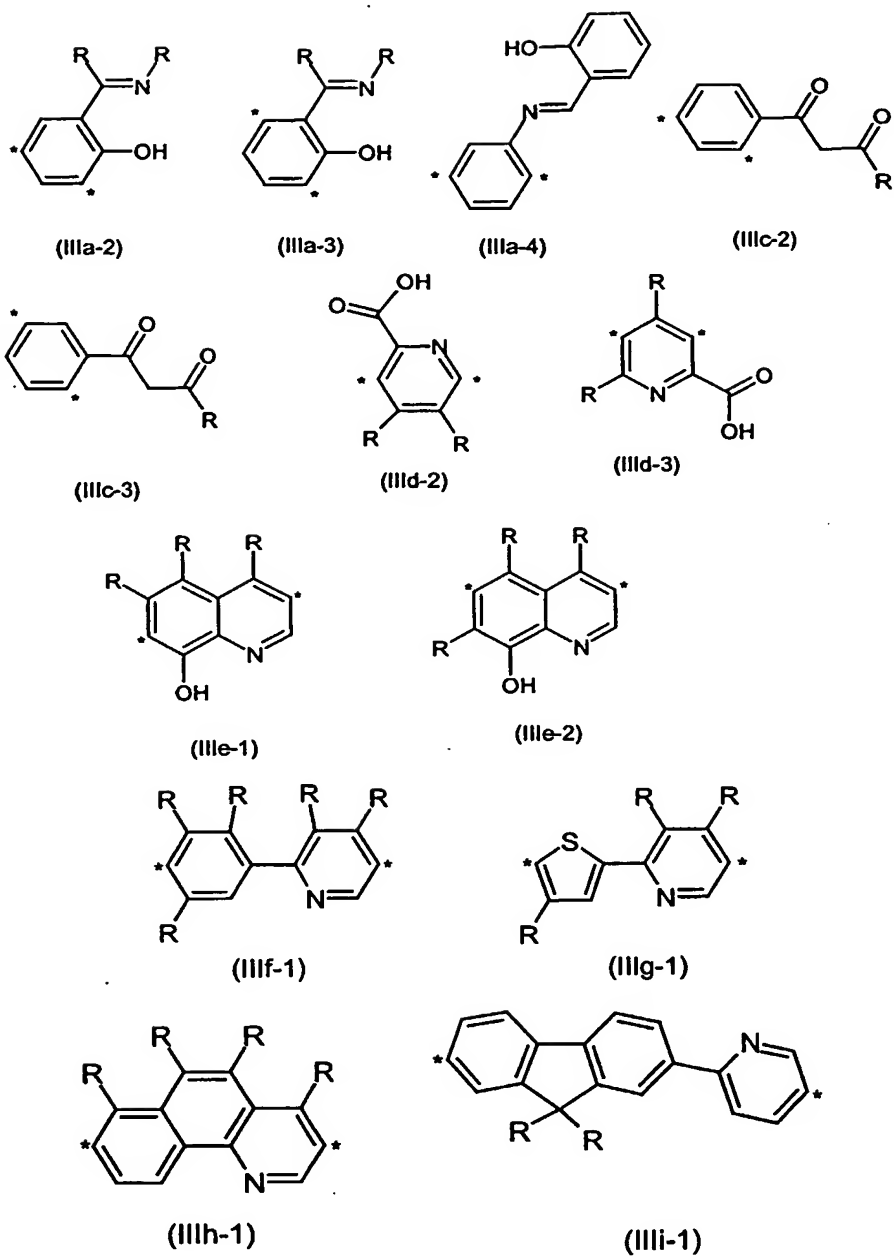
(IIh)

Ar^2 von Ar^1 verschieden ist und für Einheiten ausgewählt aus (IIa) bis (IIq) steht,

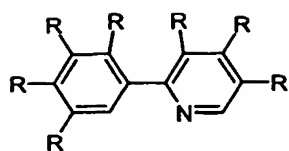


L^1 und L^2 jeweils gleich oder verschieden sind und

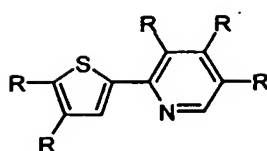
L^1 ein Ligand der Formel (IIIa-2) bis (IIIi-1) ist,



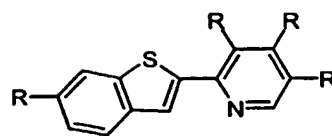
L^2 unabhängig von L^1 ein Ligand ausgewählt aus Einheiten der Formeln (IVa-1) bis (IVy-1) ist,



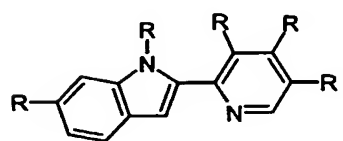
(IVa-1)



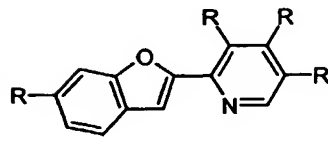
(IVb-1)



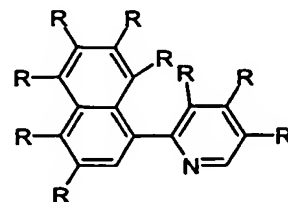
(IVc-1)



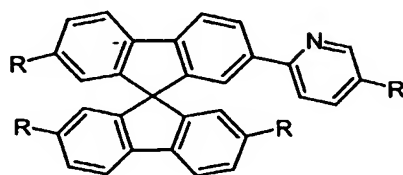
(IVd-1)



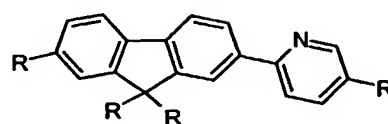
(IVe-1)



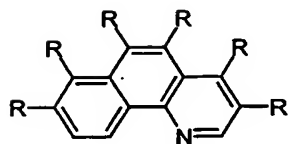
(IVf-1)



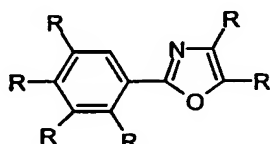
(IVg-1)



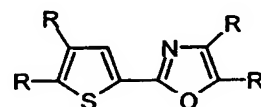
(IVh-1)



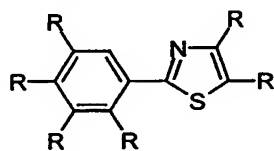
(IVi-1)



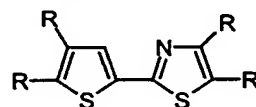
(IVj-1)



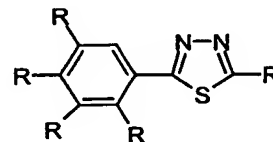
(IVk-1)



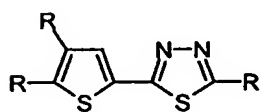
(IVl-1)



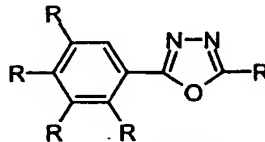
(IVm-1)



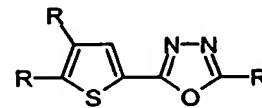
(IVn-1)



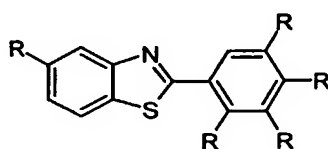
(IVo-1)



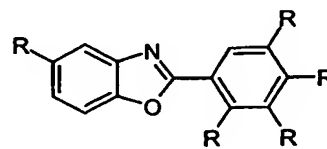
(IVp-1)



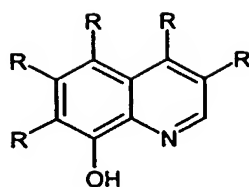
(IVq-1)



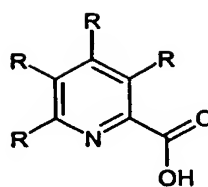
(IVr-1)



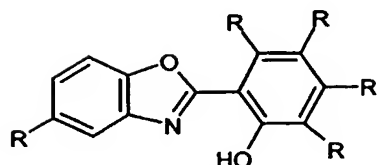
(IVs-1)



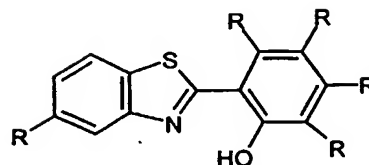
(IVt-1)



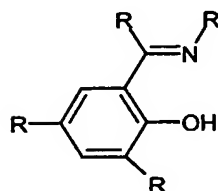
(IVu-1)



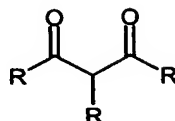
(IVv-1)



(IVw-1)



(IVx-1)



(IVy-1)

die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,

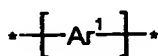
M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Rhodium(III) steht,

n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000, bevorzugt von 10 bis 5000, besonders bevorzugt von 20 bis 1000, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 500 steht,

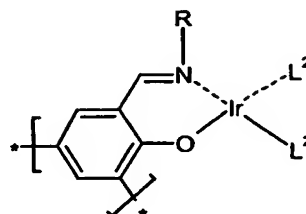
5 z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

R gleiche oder verschiedene Reste sind und unabhängig voneinander für H, F, CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls
 10 C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen und/oder für eine lineare oder verzweigte, teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxycarbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino- oder
 15 Alkylarylamino- oder für eine Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe stehen, wobei Alkyl C_1 - C_{30} -Alkyl und Aryl C_5 - C_{20} -Aryl bedeutet,

Ganz besonders bevorzugt sind dies lumineszierende Polymere, die n wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln (Ic-1) und (Id-1) enthalten,



(Ic-1)



(Id-1)

5 worin

R für eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe steht und

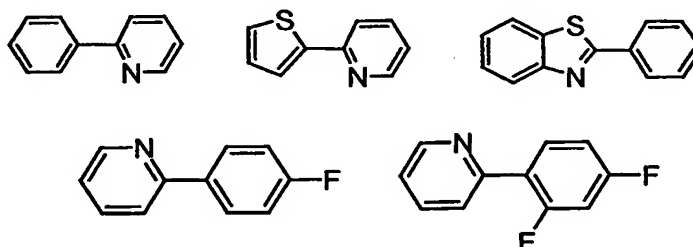
n, Ar¹ und L² die oben genannte Bedeutung haben.

Die Summe der Anzahl der Wiederholungseinheiten (Ic) und (Id), wobei (Ic) im Folgenden für die
 10 allgemeinen Formeln (Ic-1) oder (Ic-1) und (Ic-2) steht und (Id) für die allgemeinen Formeln (Id) oder (Id-1) steht, ist n, wobei n für eine ganze Zahl von 3 bis 10000, bevorzugt von 10 bis 5000, besonders bevorzugt von 20 bis 1000, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 500 steht, wobei unter n im Sinne der Erfindung immer die mittlere Anzahl der Wiederholungseinheiten zu verstehen ist, da die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere bevorzugt eine Molmassenverteilung
 15 besitzen können.

Die Wiederholungseinheiten (Ic) und (Id) können alternierend, blockartig oder statistisch verteilt im Polymeren angeordnet sein. Der prozentuale Anteil der Wiederholungseinheiten (Ic) an der Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in einem Polymeren kann von 0,1 bis 99,9 %, bevorzugt von 75,0 bis 99,9 %, sein; der prozentuale Anteil der Wiederholungseinheiten (Id) an der
 20 Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in einem Polymeren kann von 0,1 bis 100 %, bevorzugt von 0,1 bis 25 %, sein, mit der Maßgabe, dass beide prozentualen Anteile addiert 100 % ergeben. In bevorzugten Ausführungsformen kann der prozentuale Anteil der Wiederholungseinheiten (Id) an der Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in einem Polymeren von 0,01 bis 15 %, bevorzugt von 0,01 bis 10 %, besonders bevorzugt von 0,01 bis 5 % sein; der prozentuale Anteil der
 25 Wiederholungseinheiten (Ic) an der Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in diesen bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymeren kann entsprechend von 85 bis 99,99 %, bevorzugt von 90 bis 99,99 %, besonders bevorzugt von 95 bis 99,99 % sein,

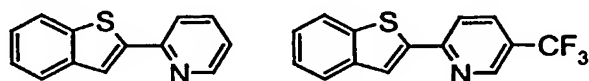
ebenfalls mit der Maßgabe, dass beide prozentualen Anteile addiert 100 % ergeben. Bei den vorangehenden Prozentangaben handelt es sich um Angaben bezogen auf die Stoffmenge (mol-%).

In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere steht L^2 für Liganden ausgewählt aus Einheiten der Formeln



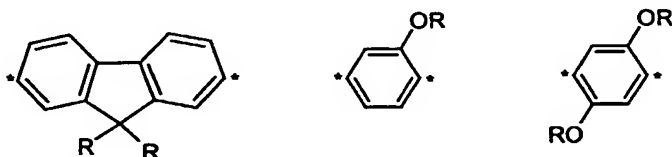
5

Gegebenenfalls können die lumineszierenden Polymere dieser bevorzugten Ausführungsformen zusätzlich zu den vorangehend aufgeführten Einheiten für L^2 auch solche Liganden ausgewählt aus Einheiten der Formeln



enthalten.

- 10 Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind solche erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere, in denen Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander für Einheiten der Formeln



stehen,

worin

- 15 R für eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe steht.

Alle Reste R in den oben aufgeführten Einheiten L^1 , L^2 , Ar^1 , Ar^2 oder Ar^3 können im Sinne der Erfindung in unterschiedlichen dieser Einheiten gleich oder verschieden sein sowie auch innerhalb einer dieser Einheiten gleich oder verschieden sein.

- Die mit * gekennzeichneten Positionen aller vorangehenden und folgenden allgemeinen Formeln, auch Verknüpfungspositionen genannt, sind als die Positionen zu verstehen, über die eine Verknüpfung der jeweiligen Einheit zu weiteren gleichen oder verschiedenen Einheiten erfolgen kann.

An den Endgruppen (endständige Verknüpfungspositionen) der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere sind vorzugsweise entweder über einen Liganden L¹ phosphoreszierende Metallkomplexe angebunden, wie beispielsweise bei erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymeren mit Strukturen der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib) bzw. (Ia-1),
5 (Ia-2), (Ia-3), (Ib-1), (Ib-2) oder (Ib-3) oder die freien Verknüpfungspositionen sind vorzugsweise durch H oder Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, beispielsweise bei erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymeren enthaltend Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formeln (Ic) und (Id), abgesättigt.

Erfindungsgemäße lumineszierende Polymere werden dann erhalten, wenn die konjugierte
10 Polymerhauptkette und der oder die kovalent gebundenen phosphoreszierende(n) Metallkomplex(e) so gewählt werden, dass die Anregungsenergie nicht vollständig auf den oder die phosphoreszierende(n) Metallkomplex(e) übertragen wird oder dort verbleibt, d.h. wenn ein Teil der Anregungsenergie auf der konjugierten Polymerhauptkette verbleibt und - zusätzlich zur Phosphoreszenz des oder der Metallkomplexe(s) - zur Fluoreszenz der konjugierten Hauptkette
15 führt.

Dies sei beispielhaft für erfindungsgemäße Polymere erläutert, deren konjugierte Hauptkette Fluorenyl-Wiederholungseinheiten enthält. Wird beispielsweise eine solche konjugierte Polyfluorenhauptkette mit gelb- oder grün-phosphoreszierenden Iridiumkomplexen kombiniert, dann findet Energietransfer von der Polyfluorenhauptkette auf den oder die Iridiumkomplex(e) nur
20 unvollständig statt. Ein Teil der Anregungsenergie wird in blaue Fluoreszenz der Polyfluorenhauptkette umgewandelt, ein anderer Teil in Phosphoreszenz des oder der Iridiumkomplexe(s).

Hingegen führt die Kombination von Polyfluorenhauptketten mit rot phosphoreszierenden Iridiumkomplexen ausschließlich zu roter Phosphoreszenz des oder der Iridiumkomplexe(s), da
25 hier die Anregungsenergie effizient von der Polyfluorenhauptkette auf den oder die Iridiumkomplex(e) übertragen wird.

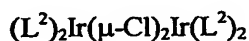
Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymere sind anhand ihrer Emissionsspektren (z.B. Elektrolumineszenzspektren) zu unterscheiden. Die Emissionsspektren der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymere sind typische Phosphoreszenzspektren und
30 weisen Phosphoreszenzbanden jedoch keine Fluoreszenzbanden auf. Hingegen zeigen die Emissionsspektren der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere neben den Phosphoreszenzbanden auch Fluoreszenzbanden auf. Fig.1 zeigt ein typisches Elektrolumineszenzspektrum eines erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymeren, Fig.3 das

eines erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymeren in dem deutlich die Überlagerung der blauen Polyfluorenfluoreszenz mit der gelb-grünen Iridiumphosphoreszenz zu sehen ist. Fig.2 hingegen zeigt zum Vergleich ein Elektrolumineszenzspektrum, welches nur die Fluoreszenzbanden des Polyfluorens zeigt.

- 5 Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymere zeigen Elektrolumineszenz, d.h. lumineszieren - beispielsweise im OLED - durch elektrische Anregung. Sie können aber außerdem optisch, d.h. durch Licht, zur Lumineszenz angeregt werden. Allerdings kann sich das Elektrolumineszenzspektrum eines erfindungsgemäßen phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymeren von dessen Photolumineszenzspektrum unterscheiden und folglich
- 10 auch die Farbe des emittierten Lichtes je nach Anregung (elektrisch oder optisch) unterschiedlich sein.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymere, wobei unkomplexierte Ligandpolymere mit Iridium(III)-, Platin(II)-, Osmium(II)- oder Rhodium(III)-Precursorkomplexen, vorzugsweise

- 15 Iridium(III)-Precursorkomplexen, insbesondere solchen der allgemeinen Formel E,



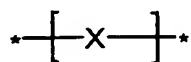
E

wobei L^2 oben genannte Bedeutung hat,

komplexiert werden.

- 20 Dabei ist gegebenenfalls vorher eine Aktivierung der Iridium-Precursorkomplexe der allgemeinen Formel E erforderlich, welche beispielsweise durch Rühren mit Silber(I)salzen, insbesondere Silber(I)trifluormethansulfonat, in organischen Lösungsmitteln oder -gemischen, beispielsweise Dichlormethan und/oder Acetonitril, erfolgt. Eine solche Aktivierung ist beispielsweise dann erforderlich, wenn der Ligand L^2 das Übergangsmetall chelatartig sowohl über Kohlenstoff- als
- 25 auch über Stickstoff-Koordinationsstellen komplexiert.

Unkomplexierte Ligandpolymere sind alle Polymere enthaltend Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel A oder (Ic) und/oder F,



F

wobei X die oben genannte Bedeutung von Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 oder die oben genannte Bedeutung von L^1 (gemäß Definition für die allgemeine Formel B-Ia, B-Ib oder (Id)) oder Kombinationen daraus haben kann und die Summe der Anzahl der Wiederholungseinheiten A oder (Ic) und/oder F gleich n bzw. p ist, wobei n bzw. p die oben genannte Bedeutung haben. Die unkomplexierten
5 Ligandpolymere können an den Kettenenden jeweils mit einem Liganden L^1 gemäß Definition für die allgemeinen Formeln C oder D bzw. (Ia) oder (Ib) funktionalisiert oder durch H oder Aryl abgesättigt sein.

Dieses Verfahren bietet weiterhin den Vorteil, auf einfache Weise durch die Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses von Ligandpolymer zu Übergangsmetall-Precursorkomplex, insbesondere Iridium-Precursorkomplex, den Übergangsmetallanteil, insbesondere Iridiumanteil,
10 im Polymer zu variieren.

Die Synthesen der Iridium-Precursorkomplexe sind in der Literatur beschrieben, z.B. S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6647-6653, bzw. WO 01/41512 A1. Die Synthesen der Ligandenpolymere können analog den in der Literatur
15 beschrieben Beispielen, z.B. T. Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 10389-10399, T. Yamamoto et al., *Macromolecules* 1992, 25, 1214-1223 und R. D. Miller, *Macromolecules* 1998, 31, 1099-1103, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere besitzen gegenüber niedermolekularen phosphoreszierenden Metallkomplexen den Vorteil, dass sie einer Applikation aus
20 Lösung zugänglich sind, in einem Schritt ohne zusätzliches Dotieren oder Mischen (blending) aufgebracht werden können und gleichzeitig hohe Lebensdauern sowie hohe externe Quanteneffizienzen in EL-Anordnungen besitzen.

Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere sind ebenfalls einer Applikation aus Lösung zugänglich, und besitzen gegenüber Mischungen von Polymeren und niedermolekularen
25 Dotierstoffen oder Mischungen verschiedenfarbiger Emittermaterialien den Vorteil, dass sie in einem Schritt ohne zusätzliches Dotieren oder Mischen (blending) aufgebracht werden können.

Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymere haben des Weiteren den Vorteil, dass sich Polymer und phosphoreszierender Metallkomplex nicht entmischen können und der Metallkomplex dadurch nicht kristallisieren kann. Derartige
30 Entmischungs- und Kristallisationsprozesse wurden kürzlich für Blendsysteme bestehend aus Polymer und zugemischten niedermolekularen Iridiumkomplexen beschrieben (Noh et al., *Journal of Chemical Physics* 2003, 118(6), 2853-2864).

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere, sich als weiße Einkomponenten Emittermaterialien eignen. Die erfindungsgemäßen weißen Emittter sind dadurch gekennzeichnet, dass sie in spektral unterschiedlichen Bereichen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzanteile besitzen. Sie bieten den Vorteil schon bei geringen Betriebs- und

5 Anschaltspannungen zu emittieren sowie gute Strom-Spannungs-Helligkeits-Charakteristiken zu zeigen und erzeugen schon im Zweischicht Dioden-Aufbau (Lochinjektions- und Emitterschicht) weißes Licht mit hoher Effizienz.

Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymere eignen sich daher besonders gut zur Verwendung als Emittermaterialien in lichtemittierenden Bauteilen, beispielsweise organischen bzw. polymeren LEDs, Laser-Dioden, in Anzeigen, Displays (TV, Computermonitor), zur Hinterleuchtung von LCDs und Uhren, als Beleuchtungselemente, in Flächenstrahlern, als Werbe- und Hinweisschilder, in mobilen Kommunikationsgeräten, in Anzeigen für Haushaltsgeräten (z.B. Waschmaschine, Kühlschrank, Staubsauger, etc.), im Automobilbereich zur Innenraumbeleuchtung und Beleuchtung von Armaturen, oder als integrierte

15 Anzeigen in Verschleißsystemen, etc. verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere eignen sich insbesondere gut zur Verwendung als weiße Emittermaterialien in lichtemittierenden Bauteilen, wie weißen organischen Leuchtdioden, z.B. als kostengünstige Hinterleuchtung von Flüssigkristall-Bildschirmen, als flächige Beleuchtungsquellen, oder zur Herstellung vollfarbiger Displays durch die Kombination mit Farbfiltern.

20

Ebenfalls erfindungsgemäß ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymere als Emittter in lichtemittierenden Bauteilen.

Gegenüber niedermolekularen Emittermaterialien besitzen sie diesbezüglich den Vorteil, dass Löschprozesse, die zum Absinken der externen Quanteneffizienz führen, vermieden werden. Diese treten bei niedermolekularen Emitttern mit steigender Iridium-Konzentration (lokaler Anhäufung)

25 vermehrt durch Migrationsprozesse auf. In den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymeren sind die Iridium-Komplexe durch die kovalente Anknüpfung an das Polymer Migrationsprozessen nicht mehr zugänglich.

Die erfindungsgemäßen weißen Emittter besitzen weiterhin den Vorteil, dass sie als

30 Einkomponenten Emittter die eingangs beschriebenen Nachteile der Energietransferprozesse und des „differential-aging“ (unterschiedlich starkes und schnelles Ausbleichen individueller Emittter) nicht zeigen, weshalb mit einer Farbortverschiebung weg vom Weißpunkt, auch Unbuntpunkt genannt, bei längerer Betriebszeit nicht zu rechnen ist. Des Weiteren zeigen die

erfindungsgemäßen weißen Emittier keine für das Auge wahrnehmbare Abhängigkeit des Farborts des emittierten Lichtes von der angelegten Spannung.

- Um gezielt einen Farbort einzustellen bzw. zu optimieren, können verschiedene erfindungsgemäße Polymere gemischt (geblendet) werden, beispielsweise erfindungsgemäße phosphoreszierende Polymere mit weiteren erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymeren und/oder mit erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymeren. Wird beispielsweise weißes Licht aus den Komplementärfarben blau und gelb erzeugt, erscheint das Licht zwar weiß, jedoch fehlen die roten Spektralanteile, so dass darunter die Farbwiedergabe von Objekten, die mit diesem Licht beleuchtet werden verfälscht werden kann. Die Zumischung rot emittierender erfindungsgemäßer Polymere kann in solchen Fällen vorteilhaft sein. Des Weiteren sind spektralen Rotanteile dann unbedingt erforderlich, wenn mit Hilfe von Farbfiltern rotes Licht erzeugt werden soll, da rote Farbfilter alle spektralen Anteile außer den roten herausfiltern.

- Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mischungen (Blends) enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße(s) phosphoreszierende(s) Polymer(en) und ein oder mehrere erfindungsgemäße(s) lumineszierende(s) Polymer(en) sowie die Verwendung dieser Mischungen als Emittier in lichtemittierenden Bauteilen.

Statt Mischungen (Blends) von erfindungsgemäßen phosphoreszierenden und lumineszierenden Polymeren einzusetzen können diese auch nacheinander in verschiedenen Schichten aufgebracht werden, um die entsprechende Farborteinstellung bzw. Farbortoptimierung zu erzielen.

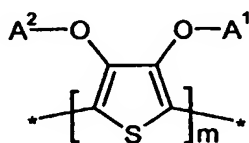
- Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elektrolumineszierende Anordnungen, die wenigstens ein erfindungsgemäßes phosphoreszierendes bzw. lumineszierendes Polymer enthalten. Das erfindungsgemäße phosphoreszierende bzw. lumineszierende Polymer dient als lichtemittierendes Material.

- Dabei bietet die Verwendung der erfindungsgemäßen phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymere als lichtemittierendes Material den Vorteil gegenüber bekannten niedermolekularen lichtemittierenden Materialien, dass nicht zwingend zusätzliche Komponenten, wie z.B. Binder, Matrix-Materialien oder Ladungstransportverbindungen, in der lichtemittierenden Schicht benötigt werden, wobei diese zusätzlichen Komponenten allerdings dennoch enthalten sein können.

- Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elektrolumineszierende Anordnungen, die Mischungen (Blends) aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymeren und einem oder mehreren erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymeren enthalten.

Bevorzugt Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elektrolumineszierende Anordnungen, die zusätzlich eine lochinjizierende Schicht enthalten.

Besonders bevorzugt sind dies elektrolumineszierende Anordnungen, worin die lochinjizierende Schicht aus einem neutralen oder kationischen Polythiophen der allgemeinen Formel G besteht,



G

in der

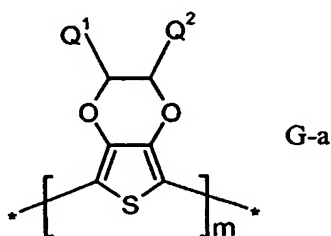
A¹ und A² unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, CH₂OH oder C₆-C₁₄-Aryl stehen oder zusammen gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₃-Alkylen oder C₆-C₁₄-Arylen, bevorzugt C₂-C₄-Alkylen, besonders bevorzugt Ethylen, bedeuten, und

m für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5 000, steht.

Polythiophene der allgemeinen Formel G sind in EP-A 0 440 957 und EP-A 0 339 340 beschrieben. Eine Beschreibung der Herstellung der verwendeten Dispersionen bzw. Lösungen findet sich in EP-A 0 440 957 und DE-A 42 11 459.

- Die Polythiophene werden in der Dispersion bzw. Lösung bevorzugt in kationischer Form, wie sie z.B. durch Behandlung der neutralen Thiophene mit Oxidationsmitteln erhalten werden, eingesetzt. Übliche Oxidationsmittel wie Kaliumperoxodisulfat werden für die Oxidation verwendet. Durch die Oxidation erhalten die Polythiophene positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind. Gemäß den Angaben in EP-A 0 339 340 können sie direkt auf Trägern hergestellt werden.

Bevorzugte kationische oder neutrale Polythiophene sind aus Struktureinheiten der Formel G-a aufgebaut



worin

Q¹ und Q² unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₁₈)-Alkyl, vorzugsweise (C₁-C₁₀)-, insbesondere (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, vorzugsweise (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, (C₁-C₁₈)-Alkoxy, vorzugsweise (C₁-C₁₀)-Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-oder iso-Propoxy, oder (C₂-C₁₈)-Alkyloxyester steht, wobei vorangehend genannte Reste mit mindestens einer Sulfonatgruppe substituiert sein können und

10 m oben genannte Bedeutung hat.

Ganz besonders bevorzugt ist kationisches oder neutrales Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)thiophen.

Zur Kompensation der positiven Ladung enthält die kationische Form der Polythiophene Anionen, vorzugsweise Polyanionen.

Als Polyanionen dienen vorzugsweise die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie 15 Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein.

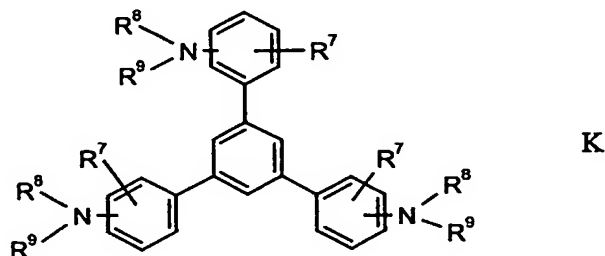
Besonders bevorzugt ist das Anion der Polystyrolsulfonsäure als Gegenion.

20 Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1 000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2 000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2 (1987), S. 1141 f).

25 Anstelle der für die Bildung der Dispersionen aus Polydioxythiophenen und Polyanionen erforderlichen freien Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an Monosäuren einsetzen.

Eine gegebenenfalls vorhandene lochleitende Schicht grenzt bevorzugt an die lochinjizierende Schicht und enthält vorzugsweise eine oder mehrere aromatische tertiäre Aminoverbindungen,

bevorzugt gegebenenfalls substituierte Triphenylaminverbindungen, besonders bevorzugt Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindungen der Formel K,



in welcher

5 R^7 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen steht,

R^8 und R^9 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes (C_1 - C_{10})-Alkyl, bevorzugt für (C_1 - C_6)-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, für Alkoxy-carbonyl-substituiertes (C_1 - C_{10})-Alkyl, bevorzugt (C_1 - C_4)-Alkoxy-carbonyl-(C_1 - C_6)-alkyl, wie beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-,
 10 Butoxycarbonyl-(C_1 - C_4)-alkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl, bevorzugt jeweils gegebenenfalls durch (C_1 - C_4)-Alkyl und/oder (C_1 - C_4)-Alkoxy substituiertes Phenyl-(C_1 - C_4)-alkyl, Naphthyl-(C_1 - C_4)-alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Naphthyl, stehen.

Als gegebenenfalls vorhandene Substituenten für die oben genannten Reste sind beispielsweise
 15 geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Halogenalkyl-, Halogen-, Alkoxy- und Sulfonsäurereste zu verstehen.

Besonders bevorzugt stehen R^8 und R^9 unabhängig voneinander für unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl oder jeweils einfach bis dreifach durch Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- und/oder iso-Propoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

20 R^7 steht vorzugsweise für Wasserstoff, (C_1 - C_6)-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, oder Chlor.

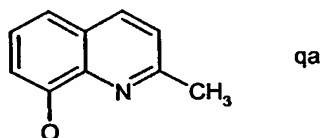
Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind in US-A 4 923 774 für den Einsatz in der Elektrophotographie beschrieben. Die Tris-Nitrophenyl-Verbindung kann beispielsweise durch allgemein bekannte katalytische Hydrierung beispielweise in Gegenwart von Raney-Nickel in die
 25 Tris-aminophenyl-Verbindung überführt werden (Houben-Weyl 4/1C, 14-102, Ullmann (4) 13, 135-148). Die Aminoverbindung wird in allgemein bekannter Weise mit substituierten Halogenbenzolen umgesetzt.

Neben der tertiären Aminoverbindung können gegebenenfalls weitere Lochleiter, z.B. in Form einer Mischung mit der tertiären Aminoverbindung, zum Aufbau des elektrolumineszierenden Elementes eingesetzt werden. Dabei kann es sich einerseits um eine oder mehrere Verbindungen der Formel K, wobei auch Gemische von Isomeren umfasst werden, andererseits auch um
5 Mischungen von lochtransportierenden Verbindungen anderer Struktur von tertiären Amino-
verbindungen der allgemeinen Formel K handeln.

Eine Zusammenstellung möglicher lochinjizierender und lochleitender Materialien ist in EP-A 0 532 798 angegeben.

Im Falle von Mischungen der aromatischen Amine können die Verbindungen in einem beliebigen
10 Verhältnis eingesetzt werden.

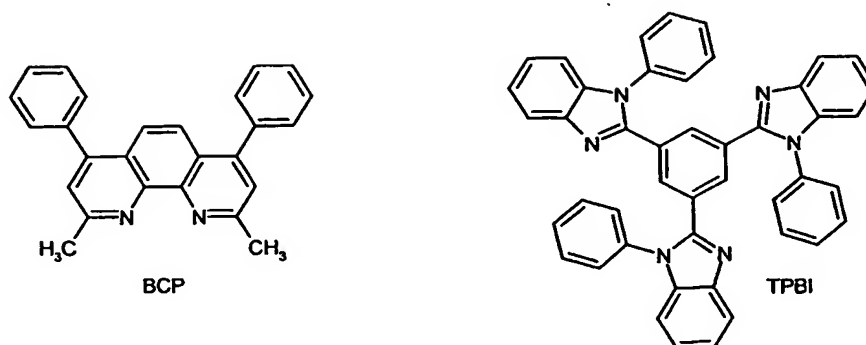
Eine gegebenenfalls vorhandene elektronentransportierende Schicht grenzt bevorzugt an die lichtemittierende Schicht und enthält bevorzugt Alq_3 ($q = 8\text{-Hydroxychinolinato}$), $\text{Ga}q_3$, $\text{Al}(qa)_3$, $\text{Ga}(qa)_3$ oder einen Galliumkomplex aus der Gruppe $\text{Ga}(qa)_2\text{OR}^6$, $\text{Ga}(qa)_2\text{OCOR}^6$ oder $\text{Ga}(qa)_2\text{-O-Ga}(qa)_2$, wobei R^6 für substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Cycloalkyl
15 und qa für



steht.

Die Herstellung der Galliumkomplexe ist in EP-A 949695 und DE 19812258 beschrieben. Die elektronentransportierende Schicht kann durch Aufdampfprozesse (z.B. Alq_3) oder vorzugsweise
20 aus Lösung durch Spincoaten, Giessen oder Rakeln der beschriebenen gut löslichen
Galliumkomplexe appliziert werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol.

In einer besonderen Ausführungsform kann die erfindungsgemäße elektrolumineszierende Anordnung zwischen lichtemittierender Schicht und Elektronentransportschicht eine löcher-
25 blockierende Schicht enthalten. Vorzugsweise enthält die löcherblockierende Schicht
Bathocuproin (BCP) oder TPBI (1,3,5-tris[N-phenylbenzimidazol-2-yl]benzol)



Die elektroneninjizierende Schicht besteht aus einem Alkalimetallfluorid, Alkalimetalloxid oder einer durch Reaktion mit einem Alkalimetall n-dotierten organischen Verbindung. Vorzugweise enthält die elektroneninjizierende Schicht LiF, Li₂O, Li-Chinolat, etc.

- 5 Die sich zwischen lochinjizierender Schicht und Kathode befindlichen Schichten oder Schicht können auch mehrere Funktionen übernehmen, d.h. dass eine Schicht z.B. lochinjizierende, lochtransportierende, elektrolumineszierende (lichtemittierende), löcherblockierende, elektronentransportierende und/oder elektroneninjizierende Substanzen enthalten kann.

- Die Topelektrode besteht aus einer leitfähigen Substanz, die transparent sein kann. Vorzugsweise eignen sich Metalle, z.B. Ca, Ba, Li, Sm, Al, Ag, Au, Mg, In, Sn, etc. oder Legierungen aus zwei oder mehreren dieser Metalle, die durch Techniken wie Aufdampfen, Aufputtern, Platinierung aufgebracht werden können.
- 10

- Als transparentes Substrat, das mit einer leitfähigen Schicht versehen ist, sind Glas, Dünstglas (flexibles Glas) oder Kunststoffe geeignet. Besonders geeignete Kunststoffe sind: Polycarbonate, Polyester, Copolycarbonate, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyimid, Polyethylen, Polypropylen oder cyclische Polyolefine bzw. cyclische Olefincopolymere, hydrierte Styrolpolymere oder hydrierte Styrolcopolymere.
- 15

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich um elektrolumineszierende Anordnungen, in denen das elektrolumineszierende Element ein Zweischichtaufbau aus einer lochinjizierenden und lichtemittierenden Schicht ist.
- 20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich um elektrolumineszierende Anordnungen, in denen das elektrolumineszierende Element ein Einschichtaufbau aus lichtemittierenden Schicht ist.

- Zur Verhinderung der Degradation, insbesondere durch Luftsauerstoff und Wasser kann die erfindungsgemäße Anordnung mit einem Material mit einer hohen Diffusionsbarriere gegenüber
- 25

Sauerstoff und Wasser gekapselt sein. Als Materialien eignen sich Dünntstglas (Firma Schott Displayglas), Polymerlaminatsysteme die mit Metalloxiden oder -nitriden bedampft sein können (SiO_x , Al_2O_3 , MgO , Si_xN_y , etc.; Polyvinylalkohol, Aclar[®], Polyvinylidendifluorid, etc.).

- Die Licht-emittierende Schicht kann neben den in der Erfindung beschriebenen
- 5 phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymeren weitere phosphoreszierende bzw. lumineszierende und/oder dem Fachmann bekannte leitfähige Polymere als Blend enthalten zur Verbesserung der Filmbildungseigenschaften, zur Anpassung der Emissionsfarbe und/oder zur Beeinflussung der Ladungsträgertransporteigenschaften. Die Blendpolymere werden üblicherweise in einer Menge bis zu 95, vorzugsweise bis zu 80 Gew.-% eingesetzt.
- 10 Die elektrolumineszierenden Anordnungen emittieren beim Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von 0,1 bis 100 Volt, bevorzugt von 1 bis 100 Volt Licht von Wellenlängen von 200 bis 2000 nm, bevorzugt von 400 bis 800 nm. Zusätzliche Emission in anderen Spektralbereichen wird hiermit nicht ausgeschlossen, hat aber keinen Einfluss auf die für das Auge wahrnehmbare Farbe des in Summe emittierten Lichtes.
- 15 Die erfindungsgemäßen elektrolumineszierenden Anordnungen können beispielsweise als Laser-Dioden in Anzeigen, Displays (TV, Computermonitor), zur Hinterleuchtung von LCDs und Uhren, als Beleuchtungselemente, in Flächenstrahlern, als Hinweisschilder, in mobilen Kommunikationsgeräten, in Anzeigen für Haushaltsgeräten (z.B. Waschmaschine, Kühlschrank, Staubsauger, etc.), oder als integrierte Anzeigen in Verschleißungssystemen, etc. verwendet
- 20 werden.

Weiterhin erfindungsgemäß ist die Herstellung der elektrolumineszierenden Elemente in den elektrolumineszierenden Anordnungen, wobei die phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden konjugierten Polymere aus Lösung aufgebracht werden.

- Zur Herstellung des elektrolumineszierenden Elements wird das phosphoreszierende bzw.
- 25 lumineszierende Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und aus Lösung, vorzugsweise durch Spincoaten, Giessen, Tauchen, Rakeln, Sieb-, Inkjet-, Flexo- oder Offsetdruck, auf eine geeignete Unterlage aufgebracht. Dieses Verfahren ist gegenüber Aufdampfverfahren (z.B. CVD), die bei niedermolekularen Emittiermaterialien angewendet werden, aufgrund der höheren Prozessgeschwindigkeiten und der geringeren Menge von produziertem Ausschussmaterial von
- 30 Vorteil, da eine deutliche Kostenersparnis und Vereinfachung der Prozesstechnik erreicht wird und eine großflächige Applikation ermöglicht wird. Insbesondere Drucktechniken erlauben gezieltes Aufbringen komplizierter Strukturen ohne aufwendige Maskentechnik und Lithographieprozesse.

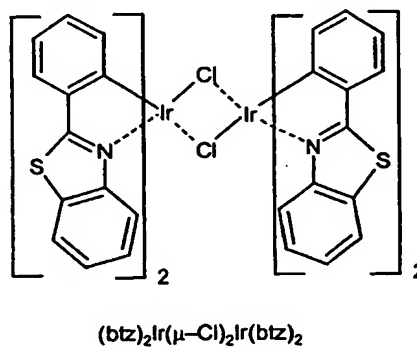
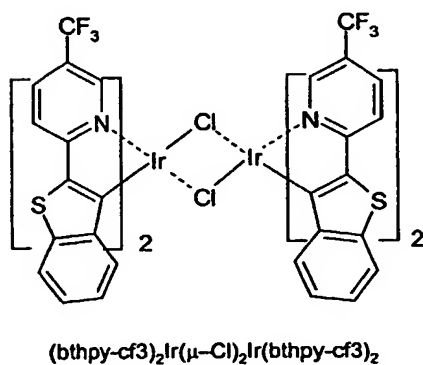
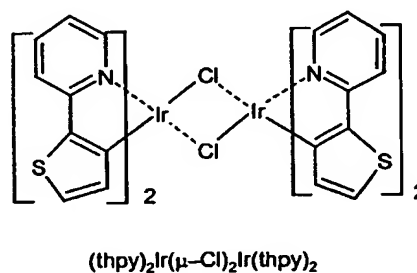
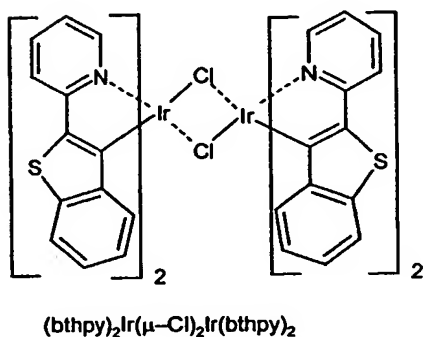
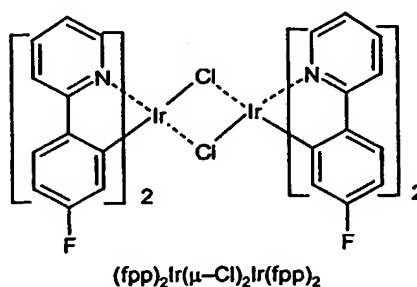
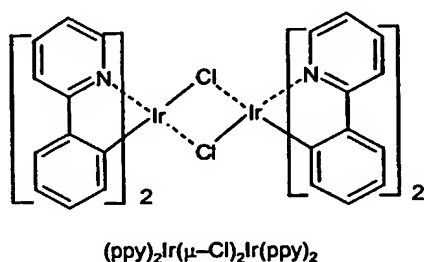
Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, Ketone, Aromaten, halogenierte Aromaten, halogenierte Kohlenwasserstoffe, etc. oder Mischungen aus diesen. Bevorzugte Lösungsmittel sind Toluol, o-/m-/p-Xylol, Chlorbenzol, Di- und Trichlorbenzol, Chloroform, THF, etc. Die Lösungskonzentrationen an phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymeren betragen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3 Gew.-%. Die Schichtdicke der lichtemittierenden Schicht beträgt 5 nm bis 1 µm, vorzugsweise 5 nm bis 500 nm, besonders bevorzugt 20 nm bis 500 nm, ganz besonders bevorzugt 20 nm bis 100 nm.

Bei der Unterlage kann es sich z.B. um Glas oder ein Kunststoffmaterial handeln, das mit einer transparenten Elektrode versehen ist. Als Kunststoffmaterial kann z.B. eine Folie aus Polycarbonate, Polyester, wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylnaphthalat, Copolycarbonate, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyimid, Polyethylen, Polypropylen oder cyclische Polyolefine bzw. cyclische Olefinopolymere, hydrierte Styrolpolymere oder hydrierte Styrolcopolymere eingesetzt werden. Weiterhin kann es sich bei der Unterlage um eine Schichtanordnung handeln, die bereits eine oder mehrere der im prinzipiellen Aufbau einer EL-Anordnung enthaltenen Schichten 1 bis 10 (vgl. Seite 2), vorzugsweise 1 bis 7 enthält, wobei eine Schicht auch die Aufgaben mehrerer dieser Schichten übernehmen kann.

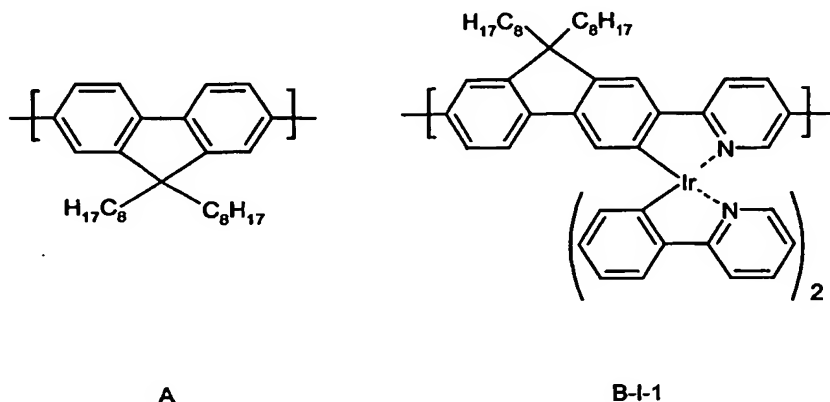
Als transparente Elektroden sind geeignet: Metalloxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA), Zinkoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zinkoxid, etc.; semitransparente Metallfilme, z.B. Au, Pt, Ag, Cu, etc.; leitfähige Polymerfilme wie Polythiophene, Polyaniline, etc. Die Dicke der transparenten Elektrode beträgt 3 nm bis etwa mehrere µm, vorzugsweise 10 nm bis 500 nm.

Beispiele

Alle im Folgenden aufgeführten Molmassen wurden mittels GPC (Gel Permeations Chromatographie) bestimmt (Kalibrierung gegen Polystyrol-Standard, Lösungsmittel Dichlormethan).

5 Eingesetzte Iridium-Precursorkomplexe:

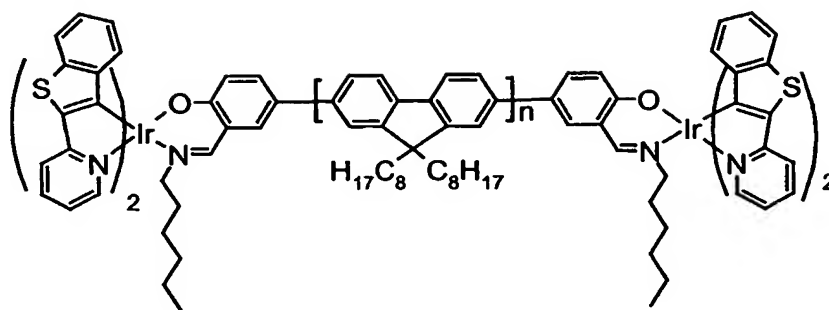
Beispiel 1: Synthese eines Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel A und B-I-1 ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R}^2 = \text{Octyl}$, $\text{L} = 2\text{-phenylpyridin (ppy)}$)



- (ppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(ppy)₂ (67 mg) und Silbertrifluormethansulfonat (32,1 mg) in Dichlormethan (25 mL) / Acetonitril (1,25 mL) wurden unter Stickstoff und Lichtausschluss unter Rückfluss für 10,5 h gerührt. Nach Abtrennung des entstandenen Silberchlorids durch Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Ligandpolymer Poly-[(9,9'-Di-*n*-octyl-2,7-fluorenyl)-co-(2,5-Pyridinyl)] (Anzahl der Einheiten A: Anzahl der Einheiten B-I-1 = 12 : 1; $M_w = 88\,100$ ($D = 2,82$); 200 mg) gelöst in einem Gemisch aus Anisol und 2-Ethoxyethanol (85:15) (25 mL) zugegeben.
- Die Lösung wurde 23 h unter Stickstoff am Rückfluss gerührt. Nach Filtration und Einengen der Lösung auf 13 mL erfolgte die Fällung des Polymers in 400 mL Methanol. Die anschließende Soxhlet-Extraktion mit Methanol/Aceton (1:1) lieferte nach Trocknung im Vakuum 195,6 mg das gewünschte phosphoreszierende Polymer als orangefarbenes faseriges Produkt. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 9.09$ (H_{ppy}), 8.58 (H_{ppy}), 8.26 (H_{ppy}), 7.9 – 7.6 (H_{Polyfluoren}+H_{ppy}), 6.94 (H_{ppy}), 6.48 (H_{ppy}), 2.12 (H_{CH2}), 1.14 (H_{CH2}), 0.82 (H_{CH3}); Photolumineszenz (dünner Film auf Quarzglassubstrat, $\lambda_{\text{ex}} = 296$ nm): $\lambda_{\text{em, max}} = 630$ nm.

Die Synthese der anderen phosphoreszierenden Polymere mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel A und B-I-1 oder A und B-I-2 kann in analoger Weise durchgeführt werden.

- Beispiel 2-a: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-1 ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R}^4 = \text{Hexyl}$, $\text{L} = 2\text{-benzo[}b\text{]thiophen-2-yl-pyridin (bthpy)}$)**

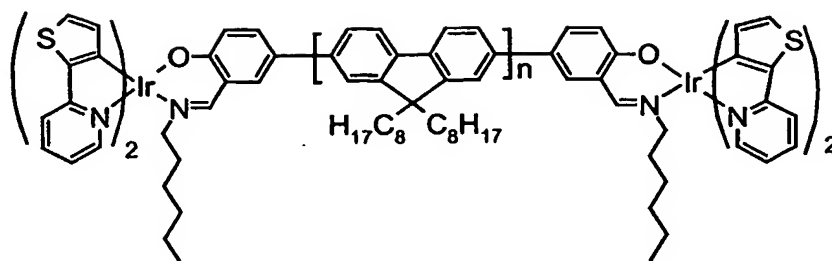


Endgruppenfunktionalisiertes (Salicylaldehyd-*n*-hexylimin) Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren (M_w = 8400 ($D = 2,1$); 400 mg), (bthpy)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(bthpy)₂ (65 mg), Natriumcarbonat (14 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan (50 mL) und Ethanol (10 mL) unter Rückfluss 40h erhitzt. Nach Abkühlung wurde Chloroform (40 mL) zugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und an Kieselgel chromatographiert (CH₂Cl₂). Die Produktfraktionen wurden vereinigt, aufkonzentriert (5 mL) und das Produkt in Methanol (300 mL) gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 366 mg des gewünschten Produktes als gelb-oranger flockiger Feststoff erhalten, der unter der UV-Lampe intensiv rot leuchtet. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS): δ = 8.89 (d), 8.47 (d), 8.17 (s), 7.90 – 7.60 (H_{Ar-polyfluoren}), 7.53 (m), 7.35 (m), 7.05 (m), 6.92 (t), 6.81 (m), 6.37 (d), 6.09 (d), 3.15 (br, H_{N-CH2}), 2.12 (m, H_{CH2, polyfluoren}), 1.14 (br, H_{CH2, polyfluoren}), 0.82 (t, H_{CH3, polyfluoren}); GPC (CH₂Cl₂): M_w = 10500; Photolumineszenz (dünner Film auf Quarzglassubstrat, λ_{ex} = 372 nm): $\lambda_{em, max}$ = 612 nm; Elektrolumineszenz: $\lambda_{em, max}$ = 612 nm.

Beispiel 2-b: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-1 (Ar^1 = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, R^4 = Hexyl, L = 2-benzo[*b*]thiophen-2-yl-pyridin (bthpy))

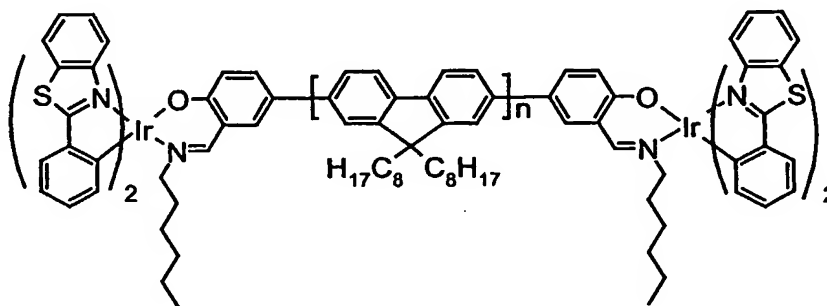
Durchführung analog Beispiel 2-a, aber mit endgruppenfunktionalisiertem (Salicylaldehyd-*n*-hexylimin) Poly-2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluoren (M_w = 35 200 ($D = 3,4$); 700 mg), (bthpy)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(bthpy)₂ (40 mg), Na₂CO₃ (8,5 mg), 1,2-Dichlorethan (50 mL), Ethanol (10 mL). Reaktionszeit: 32 h. Nach Isolierung des Produkts wurden 603 mg eines gelb-orangen faserigen Feststoffs erhalten, der unter der UV-Lampe intensiv rot leuchtet.

Beispiel 3: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-1 (Ar^1 = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, R^4 = Hexyl, L = 2-(2-thienyl)pyridin (thpy))



Endgruppenfunktionalisiertes (Salicylaldehyd-*n*-hexylimin) Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren (M_w = 8400 ($D = 2,1$); 400 mg), $(thpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(thpy)_2$ (55 mg), Natriumcarbonat (14 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan (50 mL) und Ethanol (10 mL) unter Rückfluss 27 h erhitzt. Nach Abkühlung wurde Chloroform (40 mL) zugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und an Kieselgel chromatographiert (CH_2Cl_2). Die Produktfraktionen wurden vereinigt, aufkonzentriert (4 mL) und das Produkt in Methanol (300 mL) gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 332 mg des gewünschten Produktes als gelb-oranger flockiger Feststoff erhalten, der unter der UV-Lampe schwach orange leuchtet. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, TMS): δ = 8.99 (d), 7.90 – 7.60 ($H_{Ar-polyfluoren}$), 7.53 (m), 7.35 (m), 7.05 (d), 6.62 (m), 5.91 (d), 3.75 (br, H_{N-CH_2}), 2.12 (m, $H_{CH_2, polyfluoren}$), 1.14 (br, $H_{CH_2, polyfluoren}$), 0.82 (t, $H_{CH_3, polyfluoren}$).

Beispiel 4: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-1 ($Ar^1 = 2,7$ -(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, $R^4 =$ Hexyl, $L = 2$ -phenyl-benzothiazol (btz))



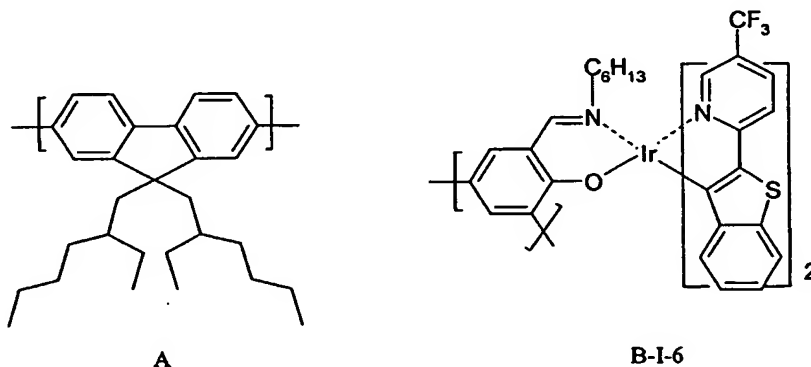
15

Endgruppenfunktionalisiertes (Salicylaldehyd-*n*-hexylimin) Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren (M_w = 8400 ($D = 2,1$); 250 mg), $(btz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(btz)_2$ (39 mg), Natriumcarbonat (10 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan (30 mL) und Ethanol (6 mL) unter Rückfluss 36 h erhitzt. Nach Abkühlung wurde Chloroform (40 mL) zugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und an Kieselgel chromatographiert (CH_2Cl_2). Die Produktfraktionen wurden vereinigt, aufkonzentriert (10 mL) und das Produkt in Methanol (500 mL) gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 180 mg des gewünschten Produktes als oranger Feststoff erhalten,

20

- der unter der UV-Lampe (366 nm) intensiv orange leuchtet. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, TMS): δ = 8.75 (d), 8.63 (d), 8.03 (s), 7.90 – 7.60 ($\text{H}_{\text{Ar-polyfluoren}}$), 7.5 – 7.3 (m), 6.87 (m), 6.73 (m), 6.62 (m), 6.41 (t), 6.26 (d), 5.99 (d), 3.48, 3.28 (br, $\text{H}_{\text{N-CH}_2}$), 2.12 (m, H_{CH_2} , polyfluoren), 1.14 (br, H_{CH_2} , polyfluoren), 0.82 (t, H_{CH_3} , polyfluoren). Photolumineszenz (dünner Film auf Quarzglassubstrat, λ_{ex} = 452 nm): λ_{em} , $\lambda_{\text{em, max}}$ = 581, 614(sh) nm; Elektrolumineszenz $\lambda_{\text{em, max}}$ = 570(sh), 612 nm.

Beispiel 5: Synthese eines rot phosphoreszierenden Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formeln A und B-I-6 (Ar^1 = 2,7-(9,9-di-2-Ethylhexyl)fluorenyl, R^4 = Hexyl, L = 2-benzo[*b*]thiophen-2-yl-(5-trifluormethyl)pyridin (bthpy-cf3))

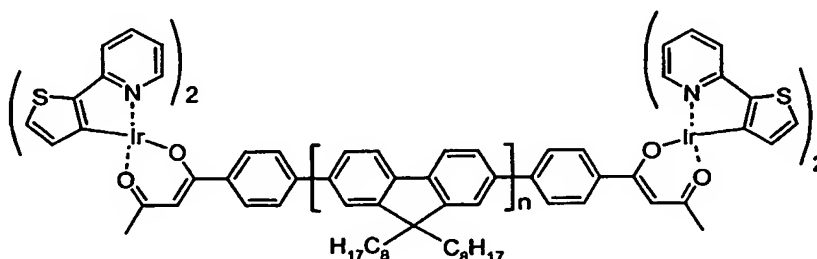


- Das statistische Polyfluoren-Ligand-Copolymer enthaltend 2,7-(9,9'-Di-2-Ethylhexyl)-fluoreneinheiten A und 3,5-verbrückte unkomplexierte Salicyl-N-Hexylimineinheiten B-I-6 im Verhältnis 98,5 (A) : 1,5 (B-I-6) (M_w = 53 900 (D = 2,15)) (250 mg), (bthpy-cf_3) $_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{bthpy-cf}_3)_2$ (11 mg) und Natriummethanolat (0,8 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus Chloroform (15 mL) und Methanol (1 mL) 20 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie Beispiel 23 ergab 211 mg faserigen gelben Feststoff, der unter der UV-Lampe intensiv tiefrot leuchtet.

Nachweis der Komplexierung durch ^1H NMR Spektroskopie.

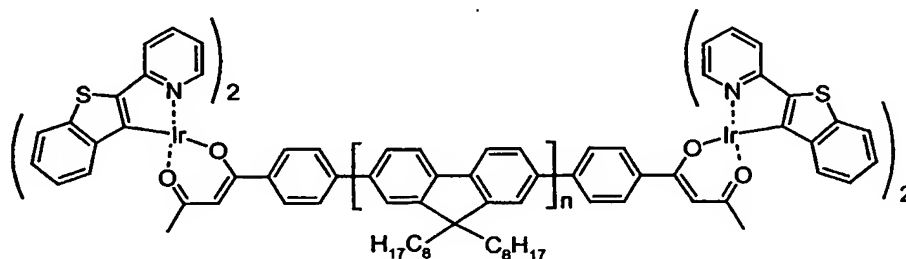
Film-Emissionsspektrum: (λ_{exc} = 411 nm): $\lambda_{\text{em, max}}$ = 640 nm.

- Beispiel 6: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-2 (Ar^1 = 2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, R^5 = Methyl, L = 2-(2-thienyl)pyridin (thpy))**



Endgruppenfunktionalisiertes (4-Benzoylacetone)- Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ($M_w = 7\,600$ ($D = 1,8$); 250 mg), $(\text{thpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{thpy})_2$ (65 mg) und Natriumcarbonat (63,6 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 2-Ethoxyethanol (15 mL) für 13,5 h am Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (30 mL) zugegeben, gerührt und anschließend mit Chloroform (3 x 50 mL) extrahiert. Die Extrakte wurden bis zur Trockne eingedunstet, in Chloroform wieder aufgenommen und das Produkt durch Eintragen in Methanol gefällt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Chloroform) wurden die Produktfraktionen eingedunstet und erneut in Methanol gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 97,8 mg gelb-oranges flockiges Produkt erhalten, das eine intensive orange Lumineszenz unter der UV-Lampe (366 nm) zeigt. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, TMS): $\delta = 8.44$ (d), 8.40 (d), 8.17 (d), 8.08 (d), 7.90 – 7.60 ($\text{H}_{\text{Ar-polyfluoren}}$), 7.51 (m), 7.34 (m), 6.90 (m), 6.25 (d), 6.23 (d), 5.98 (s), 2.12 (br, H_{CH_2} , polyfluoren), 1.98 (s), 1.14 (br, H_{CH_2} , polyfluoren), 0.82 (t, H_{CH_3} , polyfluoren).

Beispiel 7: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-2 ($\text{Ar}^1 = 2,7$ -(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, $\text{R}^5 = \text{Methyl}$, $\text{L} = 2$ -benzo[*b*]thiophen-2-yl-pyridin (bthpy))

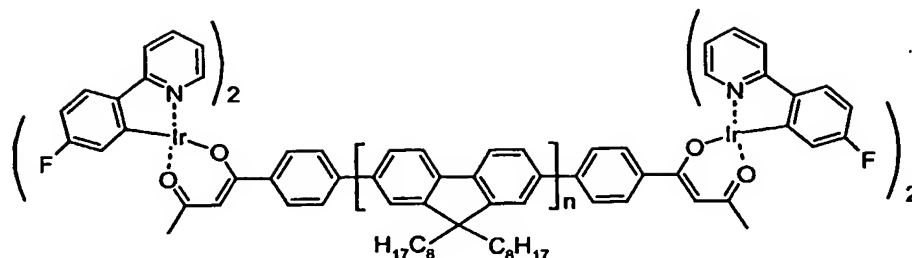


15

Endgruppenfunktionalisiertes (4-Benzoylacetone)- Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ($M_w = 19\,500$ ($D = 2,3$); 300 mg), $(\text{bthpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{bthpy})_2$ (39 mg) gelöst in Chloroform (22,5 mL) wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung aus Natriummethylat (2,4 mg) in Methanol (0,75 mL) getropft, 1 h bei Raumtemperatur und anschließend für 5,5 h am Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Chloroform (20 mL) zugegeben, filtriert und das Filtrat eingedunstet. Nach Chromatographie an Kieselgel (Dichlormethan) wurden die Produktfraktionen aufkonzentriert (5 mL) und in Methanol (400 mL) gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 203 mg oranges flockiges Produkt erhalten, das eine intensive rote Lumineszenz unter der UV-Lampe (366 nm) zeigt. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, TMS): $\delta = 8.53$ (d), 8.48 (d), 7.90 – 7.60 ($\text{H}_{\text{Ar-polyfluoren}}$), 7.40 – 7.30 (m), 7.09 (m), 6.98 (m), 6.84 (t), 6.30 (d), 6.27 (d), 6.02 (s), 2.12 (br, H_{CH_2} , polyfluoren), 1.96 (s), 1.14 (br, H_{CH_2} , polyfluoren), 0.82 (t, H_{CH_3} , polyfluoren).

25

Beispiel 8: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel C-2 ($\text{Ar}^1 = 2,7$ -(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, $\text{R}^5 = \text{Methyl}$, $\text{L} = 4$ -Fluorphenyl-2-pyridin (fpp))



Endgruppenfunktionalisiertes (4-Benzoylacetone)- Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ($M_w = 19\,500$ ($D = 2,3$); 200 mg), $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ (23 mg) gelöst in Chloroform (15 mL) wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung aus Natriummethylat (1,6 mg) in Methanol (0,5 mL) getropft, 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingedunstet. Das Produkt wurde in Dichlormethan wieder aufgenommen und an Kieselgel (Dichlormethan) chromatographiert. Die Produktfraktionen wurden aufkonzentriert und in Methanol gefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 192 mg gelbes Produkt erhalten, das eine blaue Lumineszenz unter der UV-Lampe (366 nm) zeigt. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, TMS): $\delta = 9.13$ (d), 8.54 (d), 8.49 (d), 7.90 – 7.60 (H_{Ar} , polyfluoren), 7.40 – 7.30 (m), 7.15 (m), 6.60 (d), 6.58 (d), 5.99 (s), 5.95 (m), 5.92 (d), 2.12 (br, H_{CH_2} , polyfluoren), 1.97 (s), 1.14 (br, H_{CH_2} , polyfluoren), 0.82 (t, H_{CH_3} , polyfluoren).

Beispiel 9

Die erfindungsgemäße Substanz aus Beispiel 2-a wird zum Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED) genutzt. Bei der Herstellung der OLED wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Reinigung von ITO-Substrat

ITO-beschichtetes Glas (Merck Balzers AG, FL, Part. No. 253 674 XO) wird in 50 mm x 50 mm-große Stücke (Substrate) geschnitten. Die Substrate werden anschließend in 3 %iger wässriger Mukasollösung im Ultraschallbad 15 min lang gereinigt. Danach werden die Substrate mit destilliertem Wasser gespült und in einer Zentrifuge trocken geschleudert. Dieser Spül- und Trockenvorgang wird 10 mal wiederholt.

2. Aufbringen der Baytron® P Schicht

Etwa 10 ml der 1,3 %igen Polyethyldioxythiophen/Polysulphonsäure-Lösung (Bayer AG, Baytron® P, TP AI 4083) werden filtriert (Millipore HV, 0,45 μm). Das Substrat wird anschließend auf eine Lackschleuder gelegt und die filtrierte Lösung wird auf der ITO-beschichteten Seite des Substrats verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 500 U/min über den Zeitraum von 3 min abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat

5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 60 nm (Tencor, Alphastep 200).

3. Aufbringen der Emitterschicht

5 mL einer 1%gew Toluol-Lösung der erfindungsgemäßen Substanz aus Beispiel 2-a werden
5 filtriert (Millipore HV, 0,45µm) und auf der getrockneten Baytron® P Schicht verteilt.
Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 300 U/min 30 sec lang
abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer
Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke beträgt 150 nm.

4. Aufbringen der Metallkathode

10 Auf das organische Schichtsystem wird eine Metallelektrode gedampft. Die dafür eingesetzte
Aufdampfanlage (Edwards) ist in einer Inertgas-Glovebox (Braun) integriert. Das Substrat wird
mit der organischen Schicht nach unten auf eine Lochmaske (Lochdurchmesser 2,5mm) gelegt.
Aus zwei Aufdampfschiffchen werden bei einem Druck von $p = 10^{-3}$ Pa nacheinander eine 30nm
dicke Ca-Schicht und anschließend eine 200nm Ag-Schicht aufgedampft. Die Aufdampfzeiten
15 betragen 10Å/sec für Ca und 20Å/sec für Ag.

5. Charakterisierung der OLED

Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Span-
nungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit der ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der
Metall-Elektrode verbunden. Die Abhängigkeit des OLED-Stroms und der
20 Elektrolumineszenzintensität, der Nachweis erfolgt mit einer Photodiode (EG&G C30809E), wer-
den von der Spannung aufgezeichnet. Anschließend wird die spektrale Verteilung der
Elektrolumineszenz mit einem Glasfaser-Spektrometer (Zeiss MSC 501) gemessen. Alle OLED-
Charakterisierungen werden in der Glove-Box unter Inert-Bedingungen durchgeführt.

Ab einer Spannung von 6 Volt lässt sich Elektrolumineszenz nachweisen. Die Farbe der
25 Elektrolumineszenz ist rot und das Maximum der spektralen Elektrolumineszenzverteilung ist
spannungsunabhängig und liegt bei 612nm (vgl. Fig.1). Die CIE-Farbkoordinaten der Emission
betragen : $x=0,660$; $y=0,332$.

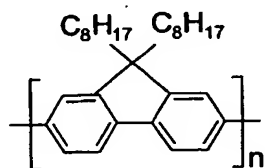
Fig. 1: Elektrolumineszenzspektrum aus Beispiel 9

Vergleichsbeispiel 1

30 Durchführung wie im Beispiel 9, mit folgender Abweichung bei Schritt 3 (Aufbringen der
Emitterschicht).

3. Aufbringen der Emitterschicht

- 5 ml einer 1Gew.-% Chloroform-Lösung aus einem Poly-2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluoren (vgl. Strukturformel) werden filtriert (Millipore HV, 0,45µm) und auf der getrockneten Baytron P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 2500 U/min 120 sec lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke beträgt 250 nm.



Poly-2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluoren

- Die Farbe der Elektrolumineszenz ist im Vergleichsbeispiel 1 bläulich, das Maximum der spektralen Elektrolumineszenzverteilung liegt bei 438.5nm (vgl. Fig.2) und die CIE-Farbkoordinaten : x= 0.164 ; y=0,113.

Fig. 2: Elektrolumineszenzspektrum aus Vergleichsbeispiel 1

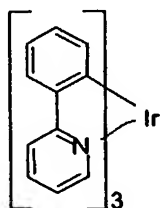
Im Vergleich zum Beispiel 9 ist hiermit eindeutig gezeigt, dass die kovalente Anknüpfung der Ir-Komplexe an die Polyfluoren-Ligandengruppen die Emissionsfarbe verändert.

Vergleichsbeispiel 2

- 15 Durchführung wie im Beispiel 9, mit folgender Abweichung bei Schritt 3 (Aufbringen der Emitterschicht).

3. Aufbringen der Emitterschicht

- 5 ml einer 1 Gew.-% Chloroform-Lösung bestehend aus 97Gew% Poly-2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluoren (vgl. Beispiel 8) und 3Gew.-% Tris(2-phenylpyridin)iridium (vgl. Strukturformel) werden filtriert (Millipore HV, 0,45µm) und auf der getrockneten Baytron P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 2500 U/min 150 sec lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke beträgt 250 nm.

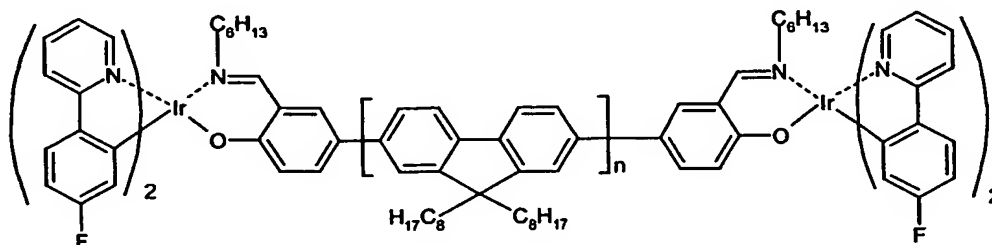


Tris(2-phenylpyridin)iridium

Das Elektrolumineszenzspektrum dieses Aufbaus entspricht dem in Vergleichsbeispiel 1 gezeigten (vgl. Fig.2), d.h. das Spektrum ist dem von reinem Poly-2,7-(9,9'-di-*n*-octyl)fluoren identisch.

Dieses Beispiel belegt, dass die Dotierung des Polyfluoren-Emitterpolymers mit Ir-Komplexen durch einfaches Zumischen nicht zur gewünschten Emission des Iridium-Komplex führt.

- 5 **Beispiel 10: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = 4\text{-Fluorphenyl-2-pyridin (fpp)}$)**



- 600 mg Ligandpolymer enthaltend 4 mol% unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Endgruppen, 30 mg (0,026 mmol) $(\text{fpp})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{fpp})_2$ und 7,8 mg Natriumcarbonat (0,074 mmol) wurden in einer Mischung aus 42 mL 1,2-Dichlorethan und 8 mL Ethanol für 38 h unter Rückfluss unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Filtration wurde die Lösung bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (CH_2Cl_2). Die Produktfraktionen wurden aufkonzentriert (15 mL) und durch eintragen in Methanol (800 mL) gefällt. Absaugen und Trocknen im Ölpumpenvakuum lieferte 507 mg Produkt (gelb, faserig).
- 15 Das Polymer enthält 4 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkomplexkonzentration beträgt 4 mol% bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz bei UV Bestrahlung (366 nm).

GPC (CH_2Cl_2 vs. PS): $M_w = 40100$.

- Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).
- 20

Beispiel 11: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = 4\text{-Fluorphenyl-2-pyridin (fpp)}$)

- Synthese wie in Beispiel 10 beschrieben mit 200 mg Ligandpolymer enthaltend 2 mol% unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Endgruppen ($M_w = 71300$), 5 mg (0,004 mmol) $(\text{fpp})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{fpp})_2$, 1,3 mg Natriumcarbonat (0,011 mmol) in einer Mischung aus 15 mL 1,2-Dichlorethan
- 25

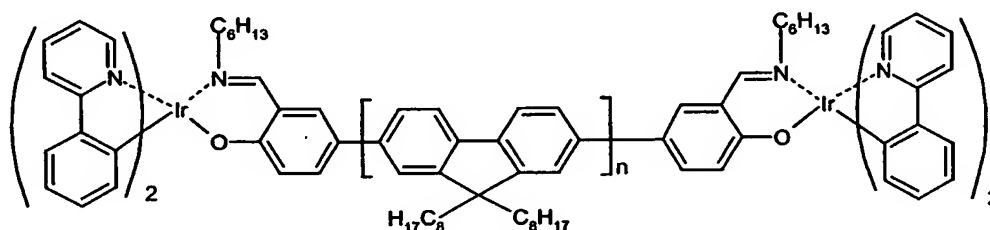
und 2,8 mL Ethanol. Reaktionsdauer 38 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 123 mg Produkt erhalten (blassgelb, faserig).

Identisches Polymer wie in Beispiel 10, abweichend enthält das Polymer in Beispiel 11 nur 2 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkomplexkonzentration beträgt 2 mol% bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz bei UV Bestrahlung (366 nm).

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

Beispiel 12: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = \text{Phenyl-2-pyridin (ppy)}$)



Durchführung wie in Beispiel 10 beschrieben mit 170 mg Ligandpolymer enthaltend 2 mol% unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Endgruppen ($M_w = 71300$), 4,3 mg (0,004 mmol) $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$, 1 mg Natriumcarbonat (0,009 mmol) in einer Mischung aus 15 mL 1,2-Dichlorethan und 3 mL Ethanol. Reaktionsdauer 8 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 127 mg Produkt erhalten (gelb, faserig).

Das Polymer enthält 2 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkomplexkonzentration beträgt 2 mol% bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz bei UV Bestrahlung (366 nm).

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

Film-Emissionsspektrum: ($\lambda_{\text{exc}} = 398 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{em}} = 439, 465, 550 \text{ nm}$.

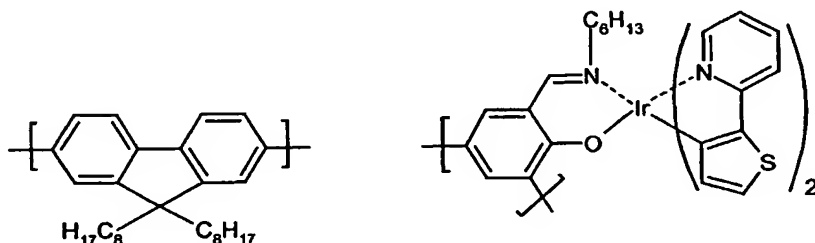
Beispiel 13: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = \text{Phenyl-2-pyridin (ppy)}$)

Durchführung wie in Beispiel 12 mit 350 mg Ligandpolymer enthaltend 1 mol% unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Endgruppen ($M_w = 122600$), 8,6 mg (0,008 mmol) $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$, 2,2

mg Natriumcarbonat (0,02 mmol) in einer Mischung aus 25 mL 1,2-Dichlorethan und 4 mL Ethanol. Reaktionsdauer 18,5 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 284 mg Produkt erhalten (hellgelb, faserig).

- Identisches Polymer wie Beispiel 12, abweichend enthält das Produkt aus Beispiel 13 nur 1 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkonzentration beträgt 1 mol% bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Beispiel 14: Synthese eines Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Ic-1) und (Id-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = 2\text{-(2-thienyl)pyridin}$ (thpy))



10

- Durchführung wie in Beispiel 10 beschrieben mit 300 mg Ligandpolymer enthaltend 2,5 mol% 3,5-verknüpfte unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Wiederholungseinheiten die statistisch in das Polymer eingebaut sind ($M_w = 89700$), 17 mg (0,015 mmol) $(\text{thpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{thpy})_2$, 1,7 mg Natriummethanolat (0,031 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 30 mL Chloroform.
- Reaktionsdauer 12 h unter Rückfluss. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde das Produkt nochmals in CH_2Cl_2 (10 mL) aufgenommen und durch eintragen in eine 1:1 Mischung aus Aceton und Methanol (400 mL) gefällt. Absaugen und Trocknen im Ölpumpenvakuum ergab 232 mg Produkt (gelb, faserig).

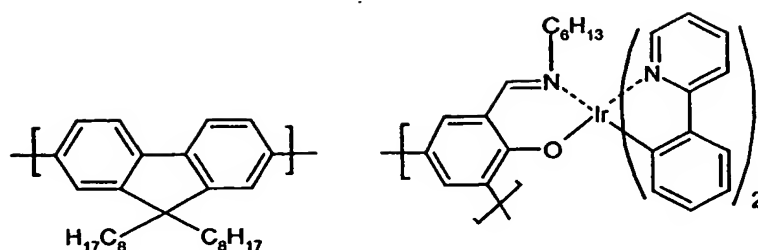
- Das Polymer enthält 2,5 mol% Iridiumkomplexe in der Polymerhauptkette bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Produkt zeigt weiße Lumineszenz bei Bestrahlung durch UV (366 nm).

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

- Beispiel 15: Synthese eines Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Ic-1) und (Id-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = \text{Phenyl-2-pyridin}$ (ppy))**

25

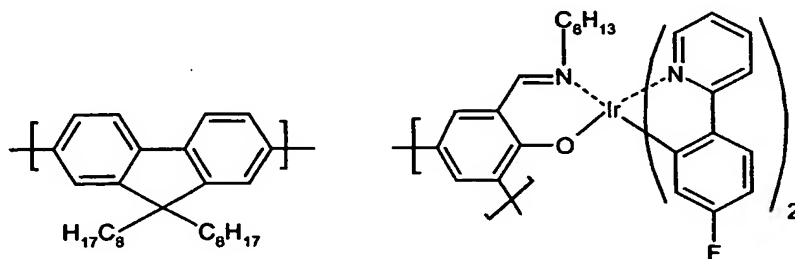


Durchführung wie in Beispiel 14 beschrieben mit 300 mg Ligandpolymer enthaltend 2,5 mol% 3,5-verknüpfte unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Wiederholungseinheiten die statistisch in das Polymer eingebaut sind ($M_w = 89700$), 16 mg (0,015 mmol) $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$, 1,7 mg
 5 Natriummethanolat (0,031 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 20 mL Chloroform. Reaktionsdauer 8 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 189 mg Produkt erhalten (gelb, faserig).

Das Polymer enthält 2,5 mol% Iridiumkomplexe in der Polymerhauptkette bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

- 10 Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz bei UV Bestrahlung (366 nm).
 Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch 1H NMR (400 MHz in $CDCl_3/TMS$, 25°C).

**Beispiel 16: Synthese eines Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Ic-1) und (Id-1) ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-di-n-octyl)fluorenyl$, $R = Hexyl$, $L^2 = 4-Fluorphenyl-2-$
 15 $pyridin$ (fpp))**



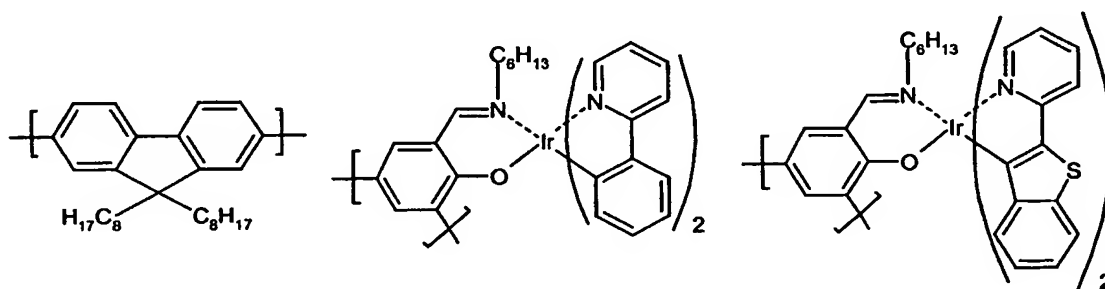
Durchführung wie in Beispiel 14 beschrieben mit 300 mg Ligandpolymer enthaltend 2,5 mol% 3,5-verknüpfte unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Wiederholungseinheiten die statistisch in das Polymer eingebaut sind ($M_w = 89700$), 17,1 mg (0,015 mmol) $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$, 1,7 mg
 20 Natriummethanolat (0,031 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 20 mL Chloroform. Reaktionsdauer 8 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 175 mg Produkt erhalten (gelb, faserig).

Das Polymer enthält 2,5 mol% Iridiumkomplexe in der Polymerhauptkette bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz bei UV Bestrahlung (366 nm).

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

Beispiel 17: Synthese eines Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Ic-1) und verschiedenen Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Id-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7$ -(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = \text{Phenyl-2-pyridin (ppy)}$ bzw. 2-benzo[*b*]thiophen-2-yl-pyridin (bthpy))



10

Durchführung wie in Beispiel 14 beschrieben mit 200 mg Ligandpolymer enthaltend 2,5 mol% 3,5-verknüpfte unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Wiederholungseinheiten die statistisch in das Polymer eingebaut sind, 3,3 mg (3,1 μmol) $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$, 0,3 mg (0,24 μmol) $(\text{bthpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{bthpy})_2$, 1 mg Natriummethanolat (0,02 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 20 mL Chloroform. Reaktionsdauer 8 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 106 mg Produkt erhalten (gelb).

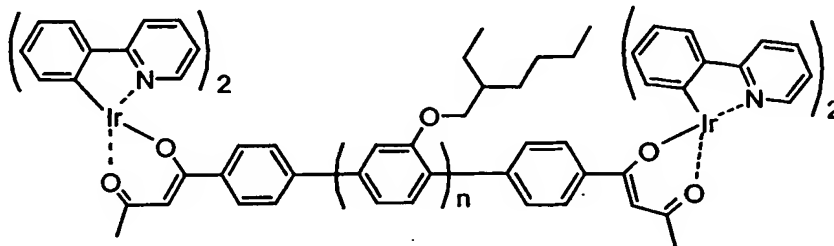
Das Polymer enthält insgesamt 2,5 mol% Iridiumkomplexe in der Polymerhauptkette bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer. Im Polymer sind zwei verschiedene Iridiumkomplexe enthalten, die spektral unterschiedliche Emissionseigenschaften besitzen: Bis(phenyl-2-pyridin)Iridium-salicylimin $((\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{sal}))$ und Bis(2-benzo[*b*]thiophen-2-yl-pyridin)Iridium-salicylimin $((\text{bthpy})_2\text{Ir}(\text{sal}))$, die statistisch in der konjugierten Polymerhauptkette eingebaut sind. Das Verhältnis von $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{sal})$ zu $(\text{bthpy})_2\text{Ir}(\text{sal})$ beträgt etwa 93 zu 7.

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz unter der UV Lampe (366 nm).

25

Beispiel 18: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-2) ($\text{Ar}^1 = 2,5\text{-(2-Ethylhexyloxy)phenylen}$, $\text{R} = \text{Methyl}$, $\text{L}^2 = \text{Phenyl-2-pyridin (ppy)}$)



Durchführung wie in Beispiel 14 beschrieben mit 250 mg Ligandpolymer enthaltend 2 mol% Bezoylacetone Ligandengruppen ($M_w = 48300$), 19 mg (0,018 mmol) $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$, 3 mg Natriummethanolat (0,055 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 15 mL Chloroform. Reaktionsdauer 22 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 206 mg Produkt erhalten (blassgelb, faserig).

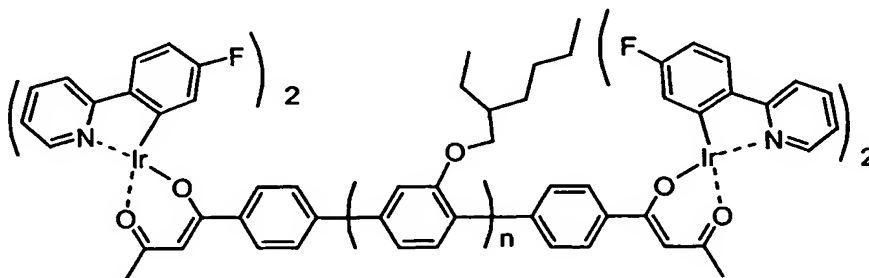
Das Polymer enthält 2 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkomplekonzentration beträgt 2 mol% bezogen auf den Phenylenderivat-Anteil im Polymer.

Das Produkt leuchtet unter der UV Lampe (366 nm) weiß.

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

Film-Emissionsspektrum: ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{em}} = 413, 580 \text{ nm}$.

Beispiel 19: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-2) ($\text{Ar}^1 = 2,5\text{-(2-Ethylhexyloxy)phenylen}$, $\text{R} = \text{Methyl}$, $\text{L}^2 = 4\text{-Fluorphenyl-2-pyridin (fpp)}$)



Durchführung wie in Beispiel 14 beschrieben mit 200 mg Ligandpolymer enthaltend 2 mol% Bezoylacetone Ligandengruppen ($M_w = 48300$), 18,5 mg (0,016 mmol) $(\text{fpp})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{fpp})_2$, 2,5 mg Natriummethanolat (0,04 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 20 mL

Chloroform. Reaktionsdauer 12,5 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 170 mg Produkt erhalten (blassgelb, faserig).

Das Polymer enthält 2 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkomplexkonzentration beträgt 2 mol% bezogen auf den Phenylenderivat-Anteil im Polymer.

- 5 Das Produkt leuchtet unter der UV Lampe (366 nm) weiß.
Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).
Film-Emissionsspektrum: ($\lambda_{\text{exc}} = 373 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{em}} = 413, 597 \text{ nm}$.

Beispiel 20:

- 10 Das erfindungsgemäße Polymer aus Beispiel 11 wird als Emitterschicht in einem OLED-Aufbau getestet. Bei der Herstellung des OLED-Aufbaus wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Strukturierung der ITO-Substrate:

- ITO-beschichtetes Glas mit einem Oberflächenwiderstand von 20 Ohm/sq (MDT, Merck KGaA) wird in 50mm x 50mm – große Substrate geschnitten und mit Photoresisttechnik und
15 anschließend Abätzen strukturiert, so dass 2 mm breite und ca. 10 mm lange ITO-Stege stehen bleiben.

2. Reinigung der ITO-Substrate:

- Die Substrate werden manuell mit Aceton-getränkten Tüchern abgewischt und danach in 3%iger wässriger Mukasollösung im Ultraschallbad 15 min lang gereinigt. Danach werden die Substrate
20 mit destilliertem Wasser 10 x gespült und anschließend in einer Zentrifuge trocken geschleudert.

3. Aufbringen der Baytron® P –Schicht (lochinjizierende Schicht):

- Etwa 10ml der 1,6%igen Polyethyldioxythiophen/Polysulphonsäure-Lösung (H.C.Starck GmbH, Baytron® P TP AI 4083) werden filtriert (Millipore HV, $0,45\mu\text{m}$). Das gereinigte Substrat wird anschließend auf der Lackschleuder gelegt und die filtrierte Lösung wird auf die ITO-beschichtete
25 Seite des Substrats verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 2500 U/min über den Zeitraum von 2 min bei geschlossenem Deckel abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 50 nm (Tencor, Alphastep 500).

4. Aufbringen der Emitterschicht (lichtemittierende Schicht):

- 30 Das in Beispiel 11 beschriebene Polymer wird in Chloroform gelöst (1 Gew%). Die Lösung wird filtriert (Millipore HV, $0,45\mu\text{m}$) und auf der getrockneten Baytron® P Schicht verteilt.

Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 3000 U/min über den Zeitraum von 30 sec abgeschleudert (Spincoater Convac), wobei der Deckel über dem Chuck nach 10sec abgehoben wird. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke aus Baytron® P Schicht und Emitterschicht beträgt
5 150 nm.

5. Aufbringen der Metallkathode:

Auf das organische Schichtsystem wird eine Metallelektrode gedampft. Die dafür eingesetzte Aufdampfanlage (Edwards) ist in einer Inertgas-Glovebox (Braun) integriert. Das Substrat wird mit der organischen Schicht nach unten auf eine Bedampfungsmaske mit 1mm breiten und ca.
10 10mm langen Schlitzten gelegt. Aus zwei Aufdampfschiffchen werden bei einem Druck von $p = 10^{-3}$ Pa nacheinander eine 30 nm dicke Ca-Schicht und anschließend eine 200 nm Ag-Schicht aufgedampft. Die Aufdampfraten betragen 10 Å/sec für Ca und 20 Å/sec für Ag.

6. Charakterisierung der OLED:

15 Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit der ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der Metall-Elektrode verbunden. Die Abhängigkeit des OLED-Stroms und der Elektrolumineszenz-Intensität von der Spannung werden aufgezeichnet. Der Nachweis der Elektrolumineszenz erfolgt mit einer Photodiode (EG&G C30809E). Die Spannungspulsdauer beträgt jeweils 300msec. Die
20 Wartezeit zwischen den Spannungspulsen beträgt 1 sec. Anschließend wird die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz (EL) mit einem Glasfaser-Spektrometerkarte (Sentronic CDI-PDA) gemessen. Die Leuchtdichtemessung erfolgt mit einem Luminanzmeter (LS 100 Minolta) . Alle OLED-Charakterisierungen werden in der Glove-Box unter inerten Bedingungen durchgeführt.

25 Ergebnis:

Ab 4 V lässt sich Elektrolumineszenz nachweisen. Bei 12 V beträgt die Stromdichte 1.3 A/cm² und die Leuchtdichte beträgt 180 cd/m² (Effizienz bei 12 V: $\eta = 0.014\text{cd/A}$). Aus dem Elektrolumineszenz-Spektrum (Fig.3) werden folgende Farbkoordinaten nach CIE berechnet: $x = 0.28$, $y = 0.31$. Damit liegt der Farbort nahe am Unbuntpunkt und die Emission wirkt weiß.

30 Fig. 3 Elektrolumineszenzspektrum aus Beispiel 20

Beispiel 21:

Das erfindungsgemäße Polymer aus Beispiel 13 wird als Emitterschicht in einem OLED-Aufbau getestet. Die Vorgehensweise entspricht der in Beispiel 20 mit Ausnahme von Unterpunkt 4:

4. Aufbringen der Emitterschicht:

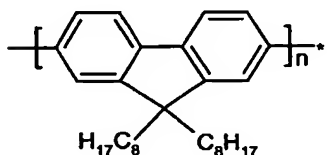
- Das in Beispiel 13 beschriebene Polymer wird in Toluol gelöst (1 Gew%). Die Lösung wird filtriert (Millipore HV, 0,45µm) und auf der getrockneten Baytron® P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 600 U/min über den
- 5 Zeitraum von 30 sec bei offenem Deckel abgeschleudert (Spincoater K.Süss RC-13). Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke aus Baytron® P Schicht und Emitterschicht beträgt 150 nm.

Ergebnis:

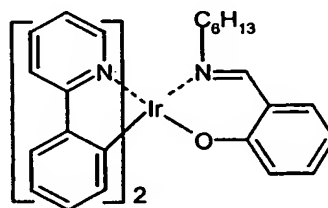
- Ab 4 V lässt sich Elektrolumineszenz nachweisen. Bei 11.8 V beträgt die Stromdichte 300 mA/cm²
- 10 und die Leuchtdichte beträgt 260 cd/m² (Effizienz bei 11.8 V: $\eta = 0.087$ cd/A). Aus dem Elektrolumineszenz-Spektrum werden folgende Farbkordinaten nach CIE berechnet: $x = 0.29$, $y = 0.31$. Damit liegt der Farbort nahe am Unbuntpunkt und die Emission wirkt weiß.

Beispiel 22:

- Das erfindungsgemäße Polymer aus Beispiel 12 wird als Emitterschicht in einem OLED-Aufbau
- 15 (OLED-a) getestet. Zum Vergleich wird ein OLED-Aufbau mit reinem Polyfluoren, das mit 2 mol% Bis(phenyl-2-pyridin)-Iridium-(salicyl-N-hexylimin) geblendet wird, getestet (OLED-b). Beide Emittersysteme enthalten gleiche Anteile (2 mol%) an Ir-Komplexen.



Polyfluoren

Bis(phenyl-2-pyridin)-Iridium-
(salicyl-N-hexylimin)

20

Vorgehensweise entsprechend Beispiel 20 mit Ausnahme von Unterpunkt 4:

4a. Aufbringen des erfindungsgemäßen Polymers aus Beispiel 12 als Emitterschicht

- Das in Beispiel 12 beschriebene Polymer wird in Toluol gelöst (1 Gew%). Die Lösung wird filtriert (Millipore HV, 0,45µm) und auf der getrockneten Baytron® P verteilt.
- 25 Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 400 U/min über den Zeitraum von 30 sec bei geschlossenem Deckel abgeschleudert (Spincoater K.Süss RC-13). Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer

Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke aus Baytron® P Schicht und Emitterschicht beträgt 150 nm.

4b. Aufbringen des Polymer-Blends als Emitterschicht

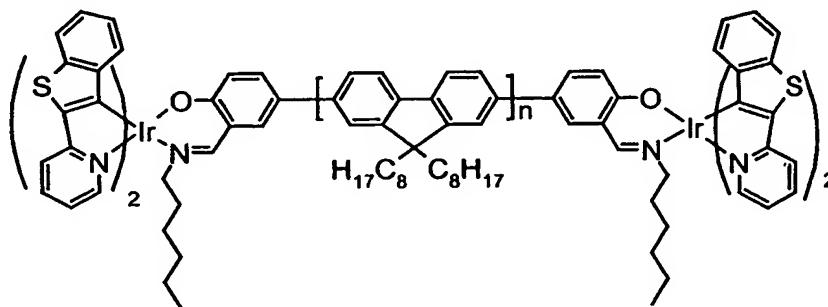
- 69.5 mg (179,1 μmol Fluorenylenwiederholungseinheiten) des Polyfluorens und 2.4 mg (3,4 μmol) Bis(phenyl-2-pyridin)-Iridium-(salicyl-N-hexylimin) werden in 28,69 g Chloroform gelöst. Die Lösung wird filtriert (Millipore HV, 0,45 μm) und auf der getrockneten Baytron® P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 200 U/min über den Zeitraum von 30 sec abgeschleudert (Spincoater K.Süss RC-13). Dabei wird der Deckel nach 10 sec angehoben. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke aus Baytron® P Schicht und Emitterschicht beträgt 150 nm.

Die entsprechend 4a und 4b hergestellten Schichtaufbauten OLED-a und OLED-b werden mit einer Metallschicht als Kathoden, wie in Beispiel 20 beschrieben, bedampft.

Ergebnis:

- Elektrolumineszenz läßt sich bei OLED-a schon ab 4 V im OLED-b erst ab 5 V nachweisen. Bei 12 V beträgt der Strom und die Leuchtdichte 85 mA/cm² bzw. 170 cd/m² für OLED-a und 500 mA/cm² bzw. 110 cd/m² für OLED-b (Effizienz bei 12 V: $\eta = 0.2 \text{ cd/A}$ (OLED-a) bzw. $\eta = 0.022 \text{ cd/A}$ (OLED-b)). Aus dem Elektrolumineszenz-Spektrum werden folgende Farbkoordinaten nach CIE berechnet: $x = 0.38$, $y = 0.44$ (OLED-a) bzw. $x = 0.35$, $y = 0.34$ (OLED-b).
- Mit diesem Vergleichsbeispiel wird gezeigt, dass die kovalente Anbindung des Ir-Komplex zu effizienteren OLEDs führt als die Mischung des Ir-Komplex mit dem Polymer. Beispielsweise zeigt OLED-a eine 10-fach höhere Effizienz als OLED-b.

- Beispiel 23: Synthese eines rot phosphoreszierenden Polymeren der allgemeinen Formel C-1** ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R}^4 = \text{Hexyl}$, $\text{L} = 2\text{-benzo}[b]\text{thiophen-2-yl-pyridin}$ (bthpy))

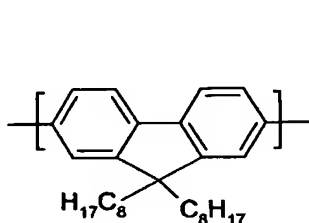


- Endgruppenfunktionalisiertes (Salicylaldehyd-*N*-hexylimin) Poly-2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoren ($M_w = 48\,700$ ($D = 2,3$); 2280 mg) enthaltend ca. 2 mol% Ligandeneinheiten, $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (114 mg) und Natriumcarbonat (24,7 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan (160 mL) und Ethanol (30 mL) für 40,5 h unter Rückfluß
- 5 erhitzt. Aufarbeitung wie Beispiel 2-a, zusätzliche Umfällung des Produkts aus Chloroform in Aceton / Methanol (1:1). 1780 mg faseriger gelber Feststoff, der unter der UV-Lampe intensiv rot leuchtet.

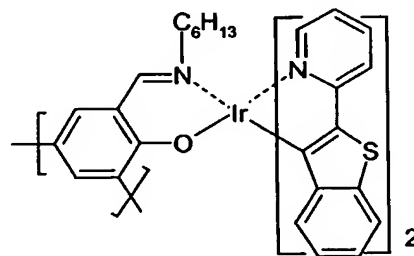
Nachweis der Komplexierung durch 1H NMR Spektroskopie.

Elektrolumineszenz: $\lambda_{em, max} = 612$ nm.

- 10 **Beispiel 24: Synthese eines rot phosphoreszierenden Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formeln A und B-I-6 ($Ar^1 = 2,7-(9,9\text{-di-}n\text{-octyl})\text{fluorenyl}$, $R^4 = \text{Hexyl}$, $L = 2\text{-benzo}[b]\text{thiophen-2-yl-pyridin}$ (bthpy))**



A

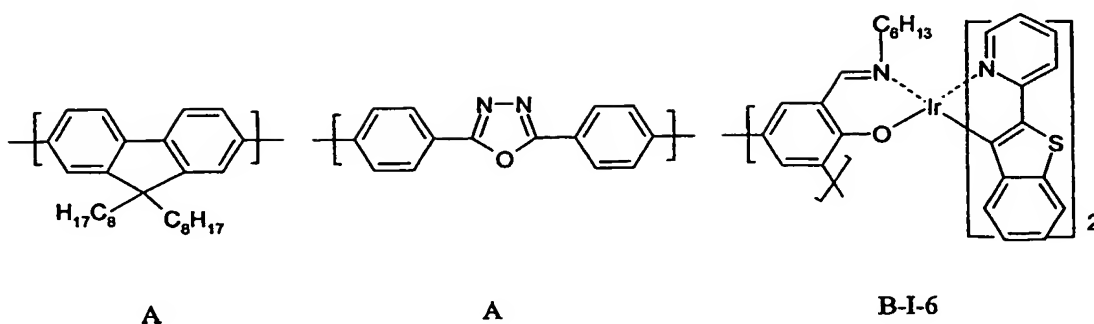


B-I-6

- Das statistische Polyfluoren-Ligand-Copolymer enthaltend 2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoreneinheiten
- 15 A und 3,5-verbrückte unkomplexierte Salicyl-*N*-Hexylimineinheiten B-I-6 im Molverhältnis 97,5 (A) : 2,5 (B-I-6) ($M_w = 119\,400$ ($D = 3,43$) (1650 mg), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (110 mg) und Natriummethanolat (9 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus Chloroform (100 mL) und Methanol (2,5 mL) 21 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie Beispiel 23, aber
- 20 Umfällung des Produkts aus Chloroform in Aceton / Methanol (1:2). 1430 mg faseriger gelber Feststoff, der unter der UV-Lampe intensiv rot leuchtet.

Nachweis der Komplexierung durch 1H NMR Spektroskopie.

- Beispiel 25: Synthese eines rot phosphoreszierenden Polymeren mit verschiedenen Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel A und Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel B-I-6 ($Ar^1 = 2,7-(9,9\text{-di-}n\text{-octyl})\text{fluorenyl}$ bzw. 2,5-Diphenylen-[1,3,4]oxadiazol, $R^4 = \text{Hexyl}$, $L = 2\text{-benzo}[b]\text{thiophen-2-yl-pyridin}$ (bthpy))**
- 25

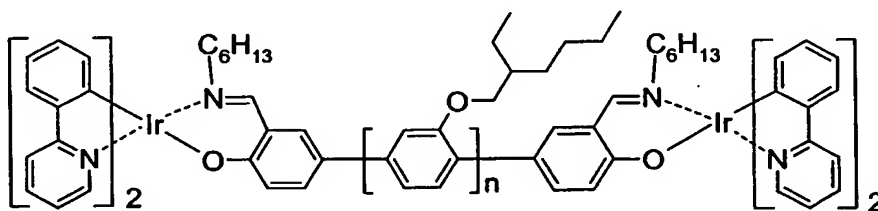


Das statistische Polyfluoren-Ligand-Terpolymer enthaltend 2,7-(9,9'-Di-*n*-octyl)-fluoreneinheiten A-1, Diphenyloxadiazoeinheiten A-2 und 3,5-verbrückte unkomplezierte Salicyl-N-Hexylimineinheiten B-I-6 im Molverhältnis 75 (A-1) : 23 (A-2) : 2 (B-I-6) ($M_w = 67\,000$ ($D = 2,17$) (300 mg), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (16,9 mg) und Natriummethanolat (1,4 mg) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus Chloroform (20 mL) und Methanol (1 mL) 15 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie Beispiel 23. 163 mg faseriger gelber Feststoff, der unter der UV-Lampe intensiv rot leuchtet.

Nachweis der Komplexierung durch 1H NMR Spektroskopie.

10 Film-Emissionsspektrum: ($\lambda_{exc} = 399\text{ nm}$): $\lambda_{em,max} = 619\text{ nm}$.

Beispiel 26: Synthese eines gelb phosphoreszierenden Polymeren der allgemeinen Formel C-1 ($Ar^1 = 2,5\text{-(1-Ethylhexyloxy)phenyl}$, $R^4 = \text{Hexyl}$, $L = \text{Phenyl-2-pyridin (ppy)}$)



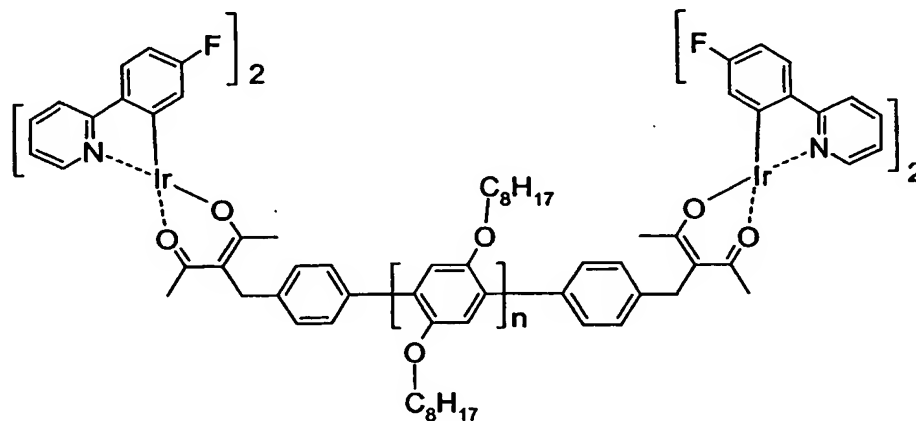
200 mg Ligandpolymer enthaltend ca. 5 mol% Salicyl-N-hexylimin Ligandengruppen ($M_w = 18\,200$; $D=1,99$), 25,6 mg (0,024 mmol) $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$, 3 mg Natriummethanolat (0,055 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 20 mL Chloroform. Reaktionsdauer 9 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 23 wurden 130 mg Produkt erhalten (gelbes Pulver).

Das Produkt leuchtet unter der UV Lampe (366 nm) intensiv gelb.

20 Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch 1H NMR (400 MHz in $CDCl_3/TMS$, $25^\circ C$).

Film-Emissionsspektrum: ($\lambda_{exc} = 446\text{ nm}$): $\lambda_{em,max} = 580\text{ nm}$.

Beispiel 27: Synthese eines grün phosphoreszierenden Polymeren der allgemeinen Formel C-3 ($\text{Ar}^1 = 2,5\text{-(1,4-Dioctyloxy)phenylen}$, $\text{R}^5 = \text{Methyl}$, $\text{L} = 4\text{-Fluor-Phenyl-2-pyridin (fpp)}$)



600 mg Ligandpolymer enthaltend ca. 2 mol% Benzylacetylaceton Ligandengruppen ($M_w = 22$
 5 100; $D=1,86$), 28 mg (0,024 mmol) $(\text{fpp})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{fpp})_2$, 2,7 mg Natriummethanolat (0,05 mmol)
 in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 30 mL Chloroform. Reaktionsdauer 26,5 h unter
 Rückfluss. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 23 wurden 515 mg Produkt erhalten (gelbes
 Pulver).

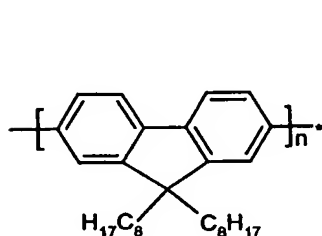
Das Produkt leuchtet unter der UV Lampe (366 nm) intensiv grün.

10 Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in
 CDCl_3/TMS , 25°C).

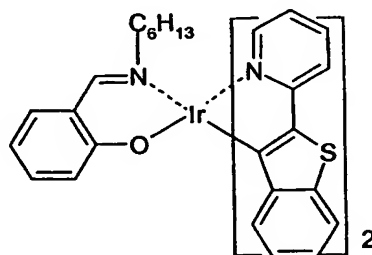
Film-Emissionsspektrum: ($\lambda_{\text{exc}} = 362 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{em,max}} = 502 \text{ nm}$, schwache Restfluoreszenz aus
 konjugiertem Polymer bei 422 nm.

Beispiel 28:

Die erfindungsgemäßen Polymere aus Beispiel 23 und 24 werden jeweils als Emitterschicht in einem OLED-Aufbau getestet. Bei der Herstellung der OLED Aufbauten wird gemäß Beispiel 20 vorgegangen. Zum Vergleich werden zwei OLED-Aufbauten mit reinem Polyfluoren, das mit 0.95 mol% (Vergleich 1) bzw. 1.9 mol% (Vergleich 2) Bis(2-benzo[*b*]thiophen-2-yl-pyridin)-Iridium-
 5 (salicyl-N-hexylimin) (bthpy)₂Ir(sal) geblendet wird, getestet.



Polyfluoren

(bthpy)₂Ir(sal)Ergebnis:

Polymer aus Beispiel	Lösung 1%ig	Dicke der Polymer schicht	Max. der EL- Emis- sion	Farbkoor- dinaten		Span- nung	Strom- dichte	EL- Inten- sität	Effi- zienz
				x	y				
		nm	nm			V	mA/cm ²	cd/m ²	cd/A
23	Toluol	100	612	0.639	0.323	10.9	20.0	130	0.65
24	Toluol	100	623	0.656	0.321	9.5	8.2	98	1.2
24	Toluol	50	617	0.635	0.319	9.0	340	412	0.12
Vergleich 1	Chloro- form	100	615	0.510	0.287	10.0	0.02	<< 1	n.b.
Vergleich 2	Chloro- form	100	615	0.557	0.320	10.0	0.08	<< 1	n.b.

10 (n.b. = nicht bestimmbar)

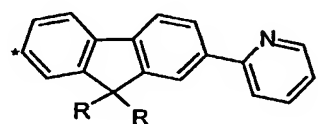
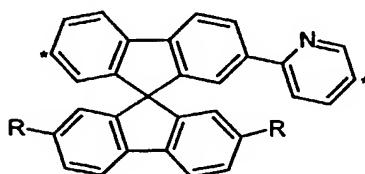
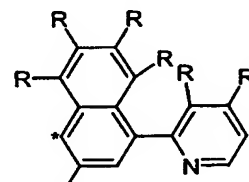
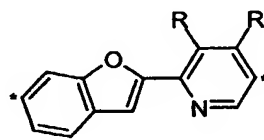
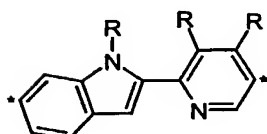
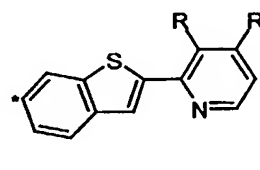
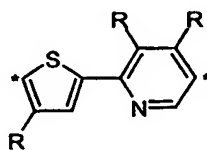
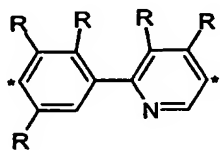
Die Ergebnisse zeigen, dass mit den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden Polymeren in OLED Aufbauten hohe EL-Intensitäten sowie hohe Effizienzen erzielt werden. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass EL-Intensitäten und Effizienzen durch die Veränderung der Schichtdicke variiert werden können. Außerdem wird durch die Ergebnisse gezeigt, dass kovalent angebundene Ir-
 15 Komplexe zu deutlich höheren Leuchtdichten bei vergleichbaren Spannungen führen als molekulare Ir-Komplexe, die der gleichen Polymermatrix zudotiert wurden. Die

erfindungsgemäßen Polymere (23, 24) sind daher wesentlich effizienter als die molekular dotierten Polymere (Vergleich 1 und 2).

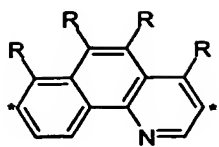
Patentansprüche

1. Phosphoreszierendes Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass es konjugiert und neutral ist und wenigstens einen phosphoreszierenden Metallkomplex kovalent gebunden enthält.
2. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens einen phosphoreszierenden Metallkomplex über wenigstens einen Liganden L^1 kovalent gebunden enthält und

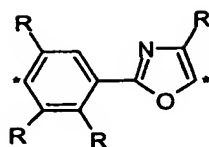
der Ligand L^1 für Einheiten der Formeln I bis XXIX steht,



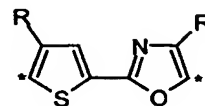
- 73 -



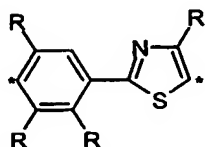
IX



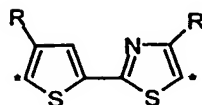
X



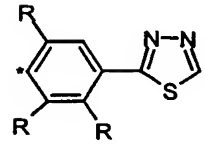
XI



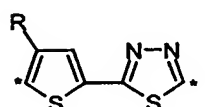
XII



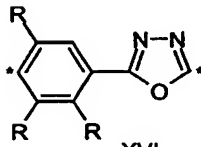
XIII



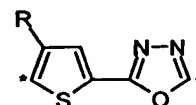
XIV



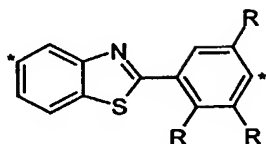
XV



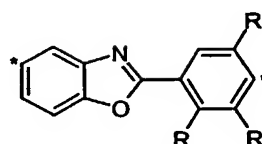
XVI



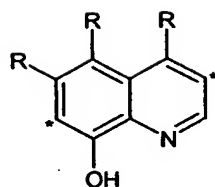
XVII



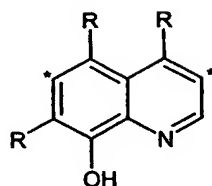
XVIII



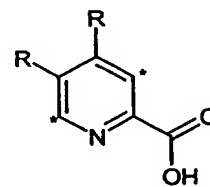
XIX



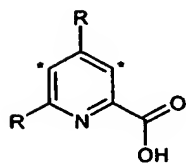
XX



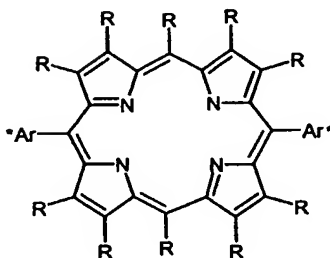
XXI



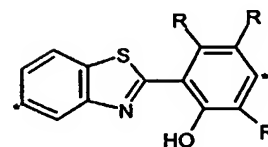
XXII



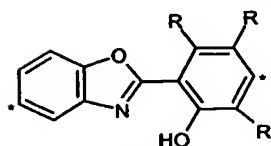
XXIII



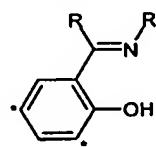
XXIV



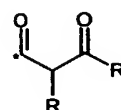
XXV



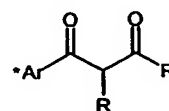
XXVI



XXVIIa



XXVIII

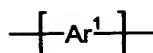


XXIX

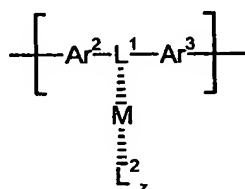
5 R gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, F, CF₃, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte C₅-C₂₀-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen und

Ar für gegebenenfalls substituierte Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Thienylen und Fluorenylen Einheiten steht.

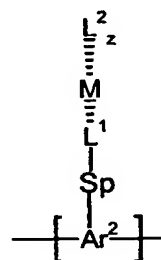
10 3. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-Ia oder A und B-II enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzt,



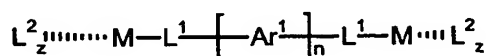
A



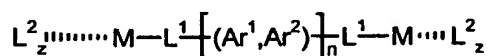
B-Ia



B-II



C



D

wobei

20 Ar¹, Ar² und Ar³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte C₅-C₂₀-Aryleinheiten und/oder gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen,

L^1 und L^2 gleich oder verschieden sind und

5 L^1 eine der in Anspruch 2 genannten Bedeutungen hat, wobei im Falle von Strukturen B-II, C und D eine der beiden Verknüpfungspositionen durch H, F, CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} - Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel abgesättigt ist und

10 L^2 unabhängig von L^1 eine der für L^1 in Anspruch 2 genannten Bedeutungen hat, wobei beide Verknüpfungspositionen unabhängig voneinander durch H, F, CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} - Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel abgesättigt sind,

15

die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,

M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Gallium(III) steht,

n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000,

z für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und

20 Sp ein Spacer ist, insbesondere eine lineare oder verzweigte C_2 - C_{15} -Alkyleneinheit oder eine C_2 - C_{15} -Heteroalkyleneinheit mit 1 bis 3 Kettenheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, eine C_5 - C_{20} -Aryleneinheit und/oder eine Heteroaryleneinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel ist oder eine C_1 - C_{12} -Alkylencarbonsäure- oder C_1 - C_{12} -Alkylendicarbonsäure- oder eine C_1 - C_{12} -Alkylencarbonsäureamid- oder eine C_1 - C_{12} -Alkylendicarbonsäureamideinheit.

25

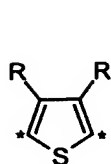
4. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-Ia oder A und B-II enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzt,

30

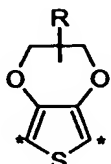
wobei

Ar¹, Ar² und Ar³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Thiopheneinheiten der Formel XXX und XXXI, Benzol-, Biphenyl- und Fluoreneinheiten der Formeln XXXII bis XXXIV und/oder Heterocyclen der Formeln XXXV bis XXXXXIV stehen, wobei

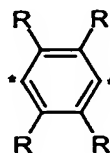
5



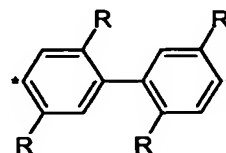
XXX



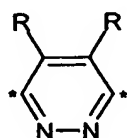
XXXI



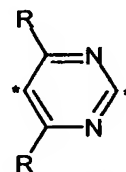
XXXII



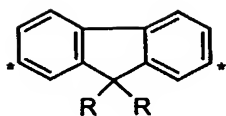
XXXIII



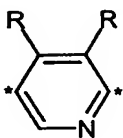
XXXVI



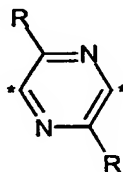
XXXVII



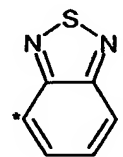
XXXIV



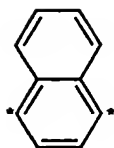
XXXV



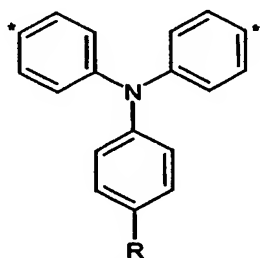
XXXVIII



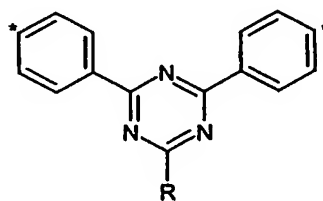
XXXIX



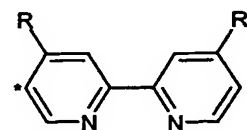
XXXX



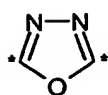
XXXXI



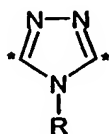
XXXXII



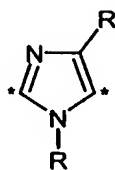
XXXXIII



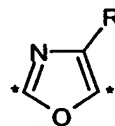
XXXXIV



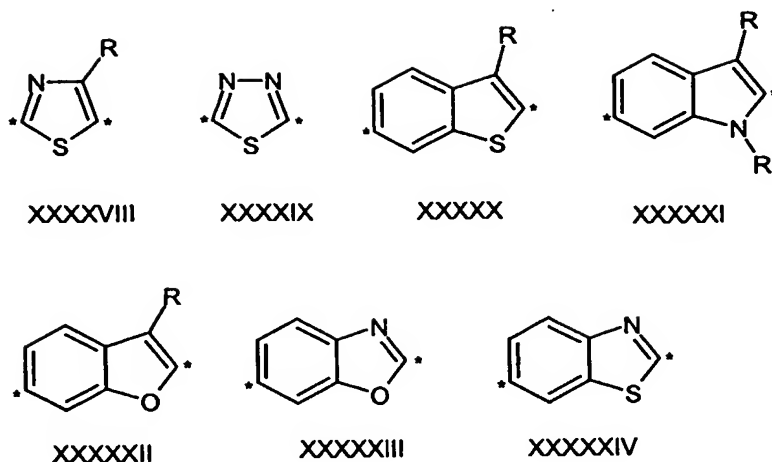
XXXXV



XXXXVI



XXXXVII

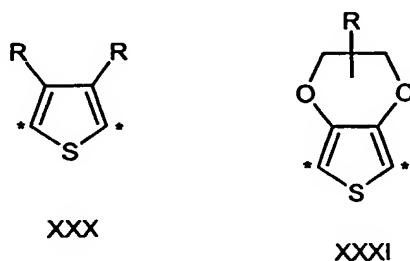


R gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, F, CF₃, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte C₅-C₂₀-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen.

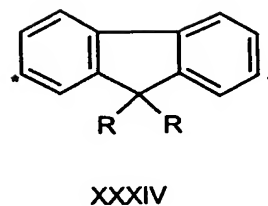
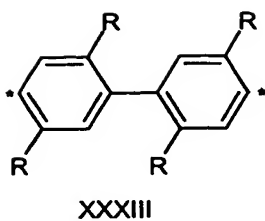
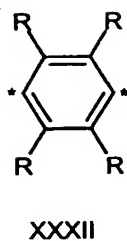
5. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-Ia oder A und B-II enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzt,

wobei

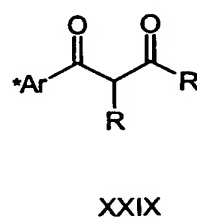
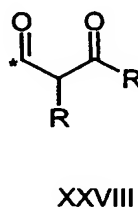
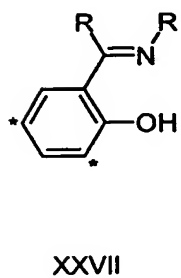
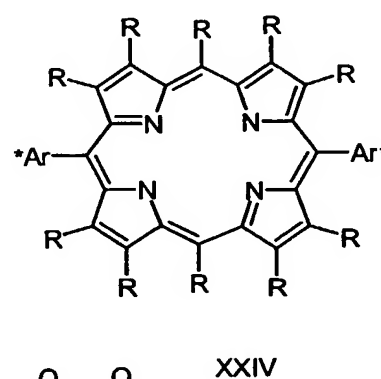
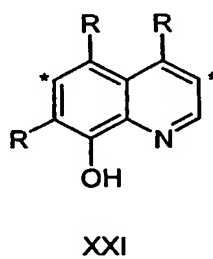
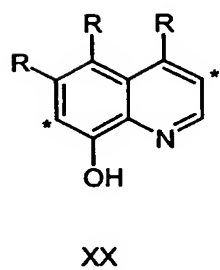
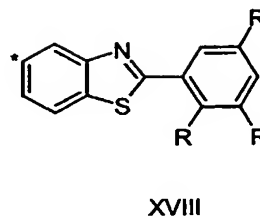
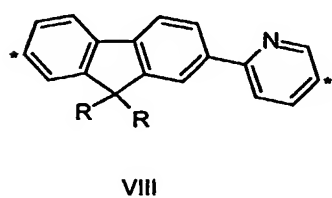
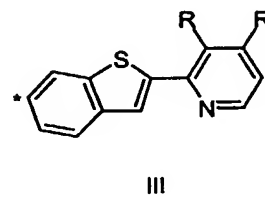
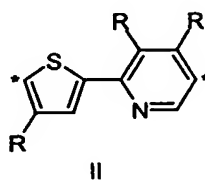
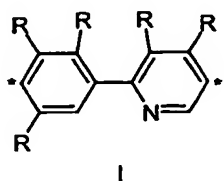
Ar¹, Ar² und Ar³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Thiopheneinheiten der Formel XXX und XXXI, Benzol-, Biphenyl- und Fluoreneinheiten der Formeln XXXII bis XXXIV stehen,



- 78 -



L¹ und L² Einheiten ausgewählt aus den Formeln I, II, III, VIII, XVIII, XX, XXI, XXIV, XXVII, XXVIII und XXIX sind und



5

R die in wenigstens einem der Ansprüche 2 bis 4 genannte Bedeutung hat,

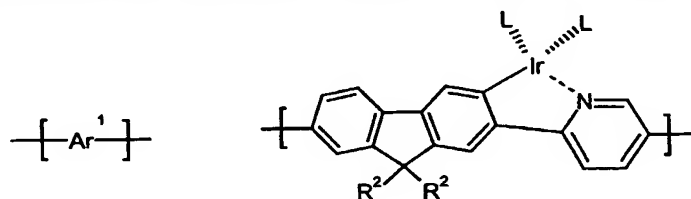
M für Osmium(II), Iridium(III) und Platin(II) steht,

n für eine ganze Zahl von 5 bis 500,

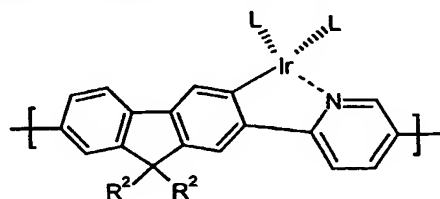
z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

Sp für eine C₁-C₆-Alkylenoxy- oder eine C₁-C₆-Alkylencarbonsäure oder eine C₁-C₆-Alkylendicarbonsäure steht.

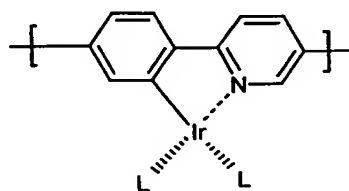
- 5 6. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten ausgewählt aus den folgenden allgemeinen Formeln A und B-I-1 bis B-I-5 oder A und B-II-1 bis B-II-4 enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C-1 und C-2 besitzt,



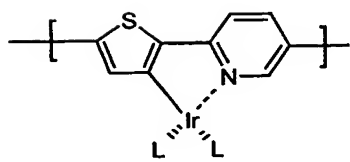
A



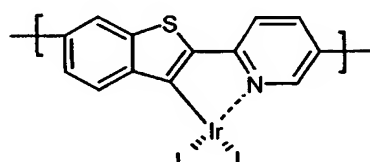
B-I-1



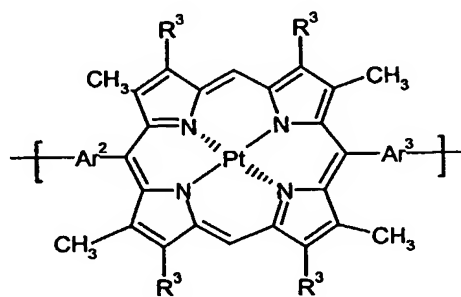
B-I-2



B-I-3

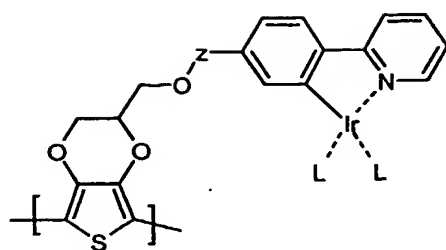


B-I-4

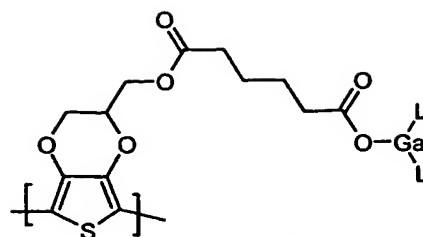


B-I-5

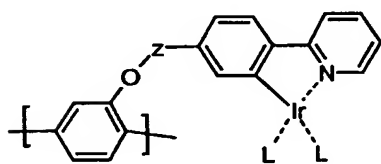
- 80 -



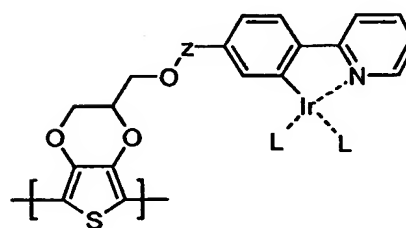
B-II-1



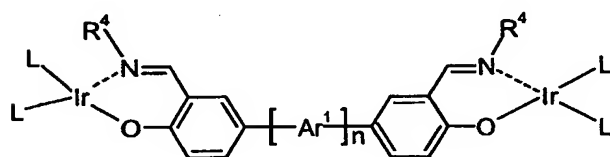
B-II-2



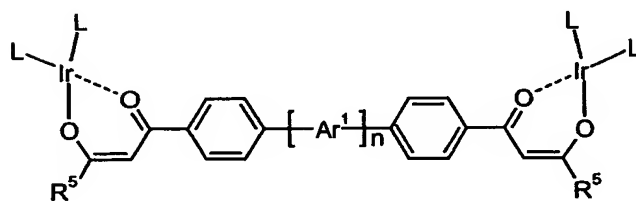
B-II-3



B-II-4



C-1

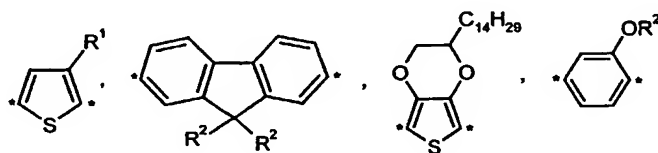


C-2

wobei

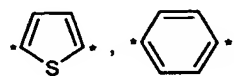
5

Ar¹ für



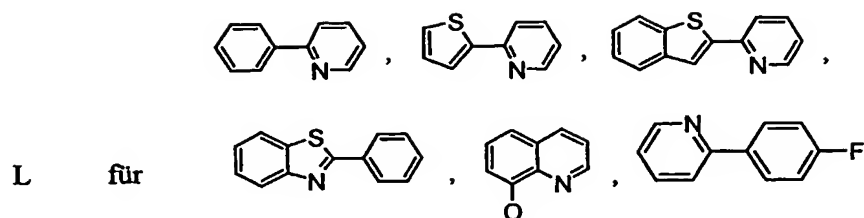
steht,

Ar² für



steht,

- 81 -



steht,

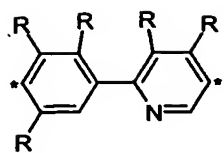
R¹ für Dodecyl,R² für n-Octyl und 2-Ethylhexyl,5 R³ für Methyl und Ethyl,R⁴ für Methyl und n-Hexyl,R⁵ für Methyl und Phenyl stehen,Z für eine CH₂ oder C=O Gruppe steht und

n wenigstens eine der in den Ansprüchen 3 bis 5 genannten Bedeutungen
10 hat.

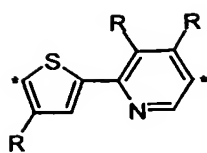
7. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens einen phosphoreszierenden Metallkomplex über wenigstens einen Liganden L¹ kovalent gebunden enthält und

der Ligand L¹ für Einheiten der Formeln I bis XXIXc steht,

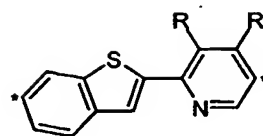
- 82 -



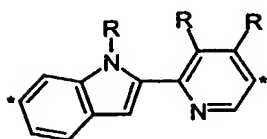
I



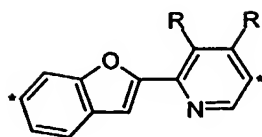
II



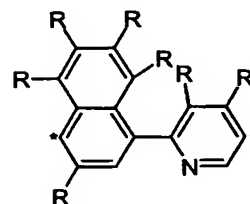
III



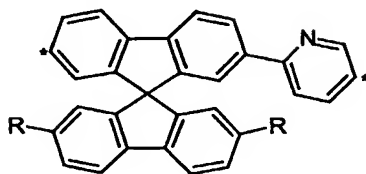
IV



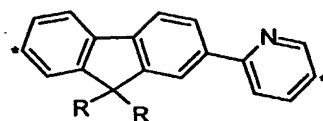
V



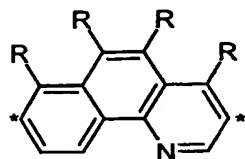
VI



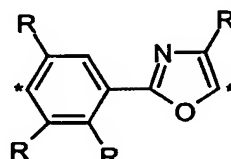
VII



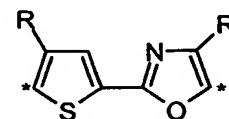
VIII



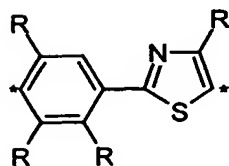
IX



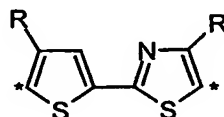
X



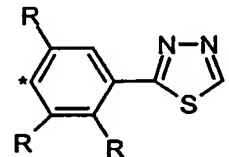
XI



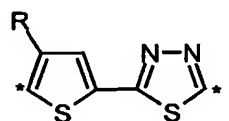
XII



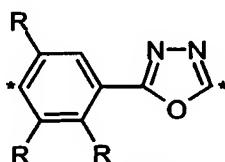
XIII



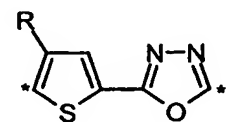
XIV



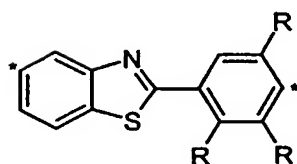
XV



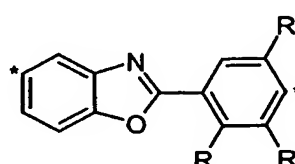
XVI



XVII

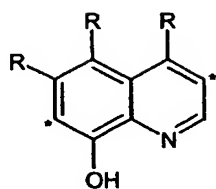


XVIII

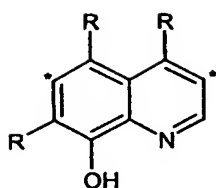


XIX

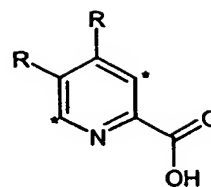
- 83 -



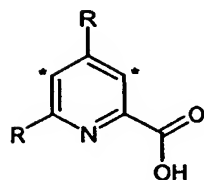
XX



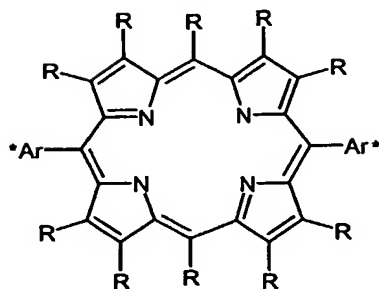
XXI



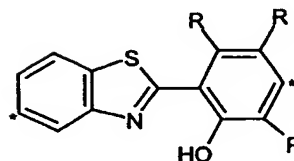
XXII



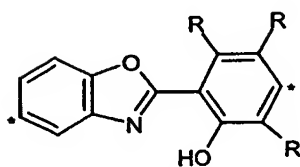
XXIII



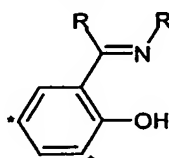
XXIV



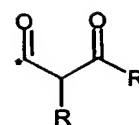
XXV



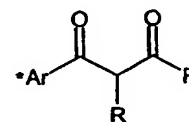
XXVI



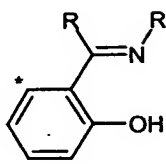
XXVIIa



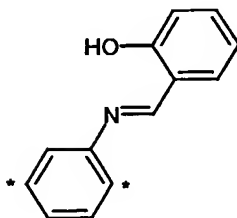
XXVIII



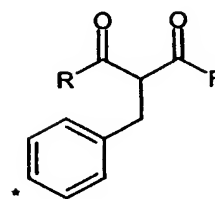
XXIX



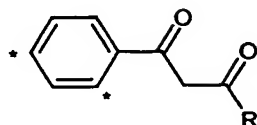
XXVIIb



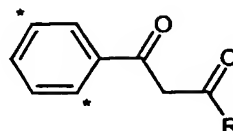
XXVIIc



XXIXa



XXIXb

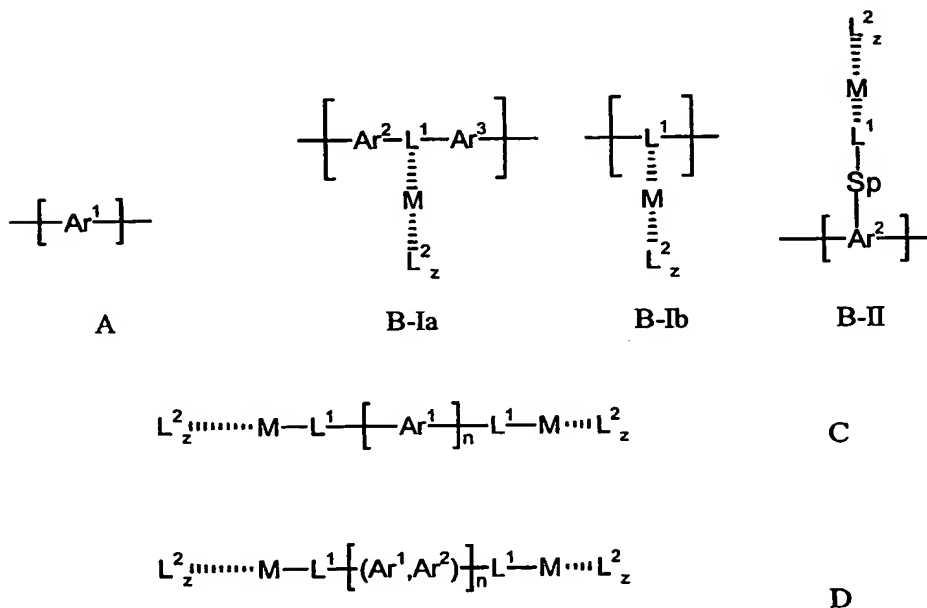


XXIXc

R gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, F, CF₃, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte C₅-C₂₀-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen und/oder für eine lineare oder verzweigte, teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-

Alkoxycarbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino- oder Alkylarylamino- oder für eine Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe stehen, wobei Alkyl C₁-C₃₀-Alkyl und Aryl C₅-C₂₀-Aryl bedeutet, und

- 5 Ar für gegebenenfalls substituierte Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Thienylen und/oder Fluorenylen Einheiten steht.
8. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-Ia, A und B-Ib oder A und B-II enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzt,
- 10



15 wobei

Ar¹, Ar² und Ar³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte C₅-C₂₀-Aryleinheiten und/oder gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel

20 stehen,

L¹ und L² gleich oder verschieden sind und

L¹ eine der oben genannten Bedeutungen hat, wobei im Falle von Strukturen B-II, C und D eine der beiden Verknüpfungspositionen durch H, F, CF₃, eine lineare oder

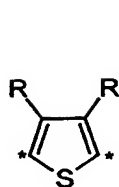
- 5 verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel und/oder durch eine lineare oder verzweigte, teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxycarbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino- oder Alkylarylaminogruppe oder durch eine Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe, wobei Alkyl C_1 - C_{30} -Alkyl und Aryl C_5 - C_{20} -Aryl bedeutet, abgesättigt ist und
- 10
- L^2 unabhängig von L^1 eine der oben für L^1 genannten Bedeutungen hat, wobei beide Verknüpfungspositionen unabhängig voneinander durch H, F, CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel und/oder durch eine lineare oder verzweigte, teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxycarbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino- oder Alkylarylaminogruppe oder durch eine Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe, wobei Alkyl C_1 - C_{30} -Alkyl und Aryl C_5 - C_{20} -Aryl bedeutet, abgesättigt sind und unter Verknüpfungspositionen die in den Formeln I bis XXIX mit * gekennzeichneten Positionen zu verstehen sind,
- 15
- 20
- 25 die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,
- M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II), Gallium(III) oder Rhodium(III) steht,
- n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000,
- z für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und
- 30 Sp ein Spacer ist, insbesondere eine lineare oder verzweigte C_2 - C_{15} -Alkyleneinheit oder eine C_2 - C_{15} -Heteroalkyleneinheit mit 1 bis 3 Kettenheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, eine C_5 - C_{20} -Aryleneinheit und/oder eine Heteroaryleneinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen

aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel ist oder eine C₁-C₁₂-Alkylencarbonsäure- oder C₁-C₁₂-Alkylendicarbonsäure- oder eine C₁-C₁₂-Alkylencarbonsäureamid- oder eine C₁-C₁₂-Alkylendicarbonsäureamideinheit.

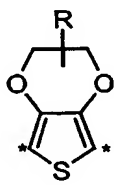
9. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1, 7
5 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln A und B-Ia, A und B-Ib oder A und B-II enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C oder D besitzt,

wobei

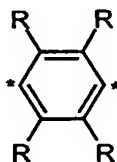
- 10 Ar¹, Ar² und Ar³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Thiopheneinheiten der Formeln XXX und XXXI, Benzol-, Biphenyl- und Fluoreneinheiten der Formeln XXXII bis XXXIV und/oder Heterocyclen der Formeln XXXV bis XXXXXIV und/oder Einheiten der Formeln XXXXXV bis XXXXXXIII stehen, wobei



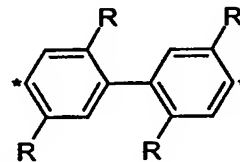
XXX



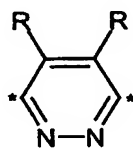
XXXI



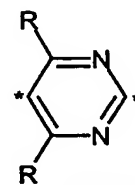
XXXII



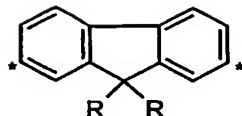
XXXIII



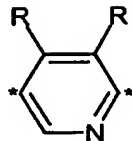
XXXVI



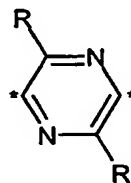
XXXVII



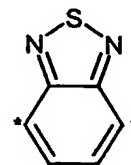
XXXIV



XXXV

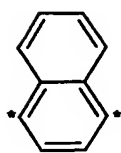


XXXVIII

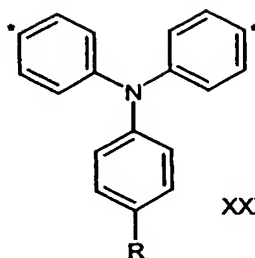


XXXIX

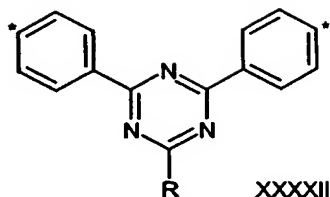
- 87 -



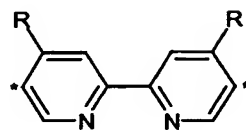
XXXX



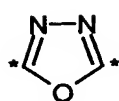
XXXXI



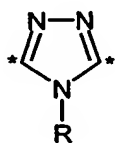
XXXXII



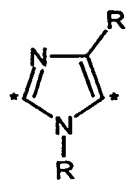
XXXXIII



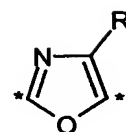
XXXXIV



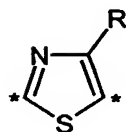
XXXXV



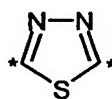
XXXXVI



XXXXVII



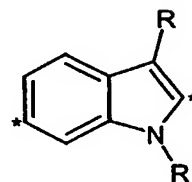
XXXXVIII



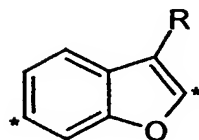
XXXXIX



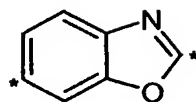
XXXXX



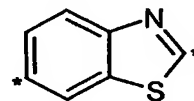
XXXXXI



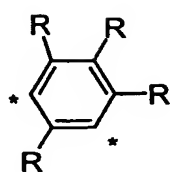
XXXXXII



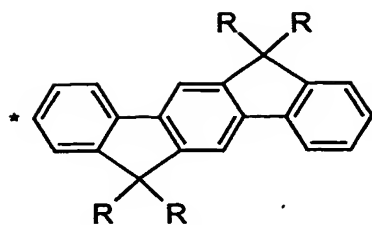
XXXXXIII



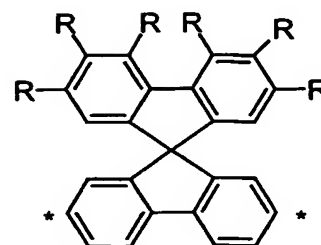
XXXXXIV



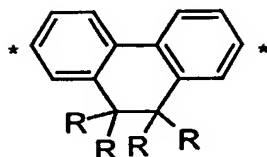
XXXXXV



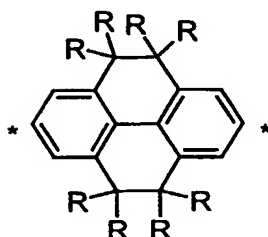
XXXXXVI



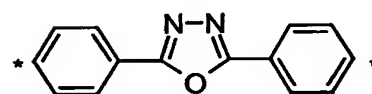
XXXXXVII



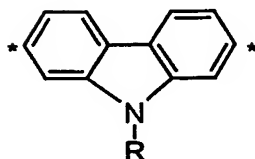
XXXXXVIII



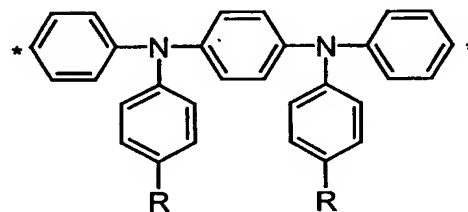
XXXXXIX



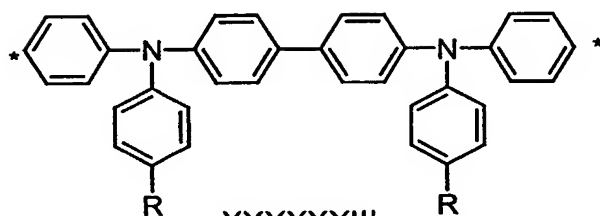
XXXXXX



XXXXXXI



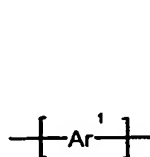
XXXXXXII



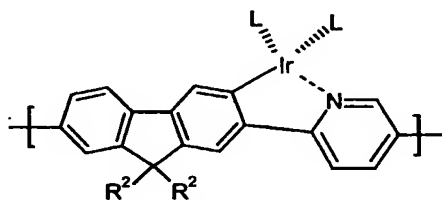
XXXXXXIII

R gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, F, CF₃, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte C₅-C₂₀-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen und/oder für eine lineare oder verzweigte, teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxycarbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino- oder Alkylarylamino- oder für eine Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe stehen, wobei Alkyl C₁-C₃₀-Alkyl und Aryl C₅-C₂₀-Aryl bedeutet.

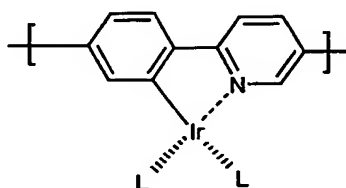
10. Phosphoreszierendes konjugiertes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es wiederkehrende Einheiten ausgewählt aus den folgenden allgemeinen Formeln A und B-I-1 bis B-I-6 oder A und B-II-1 bis B-II-4 enthält oder eine Struktur der allgemeinen Formeln C-1, C-2 oder C-3 oder D-1, D-2 oder D-3 besitzt,



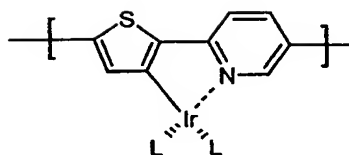
A



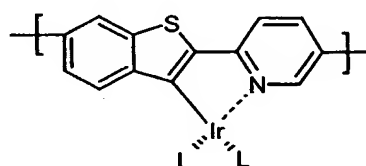
B-I-1



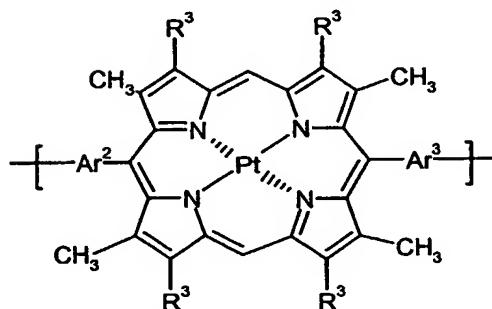
B-I-2



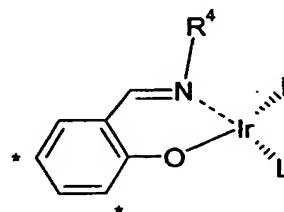
B-I-3



B-I-4

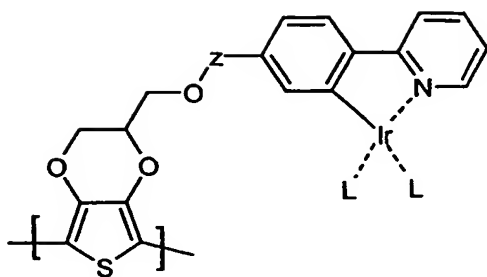


B-I-5

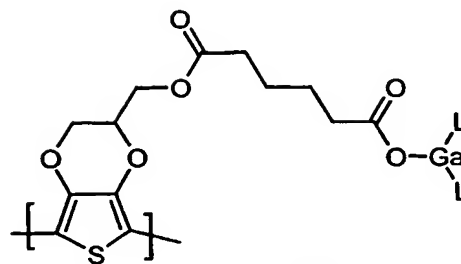


B-I-6

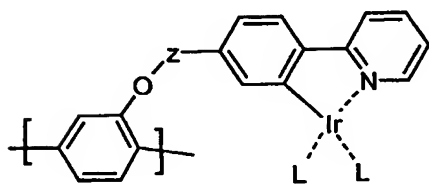
- 90 -



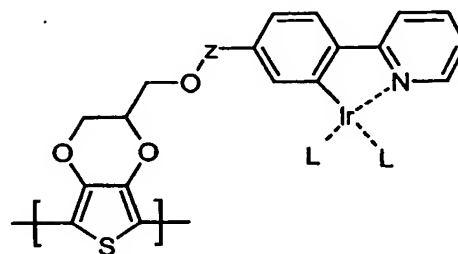
B-II-1



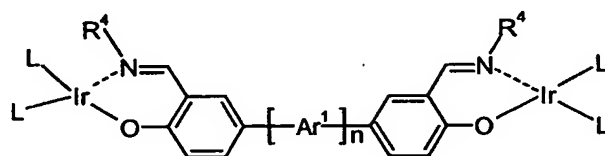
B-II-2



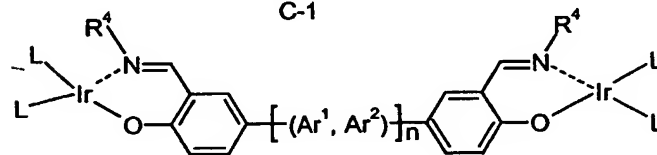
B-II-3



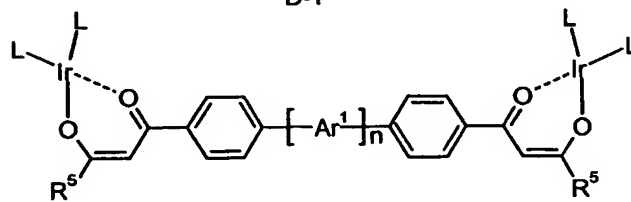
B-II-4



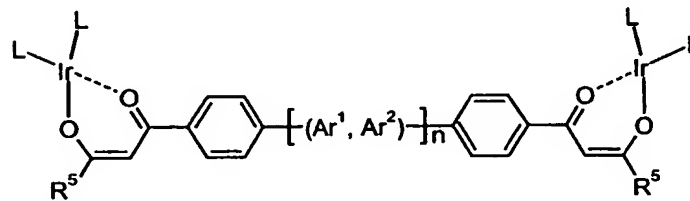
C-1



D-1

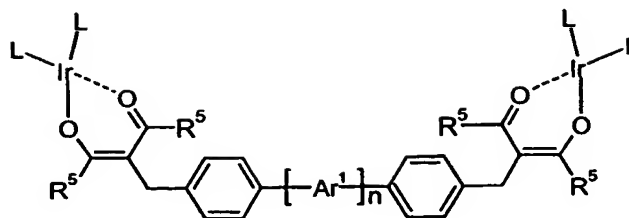


C-2

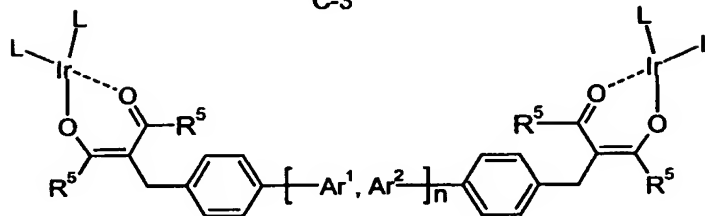


D-2

- 91 -



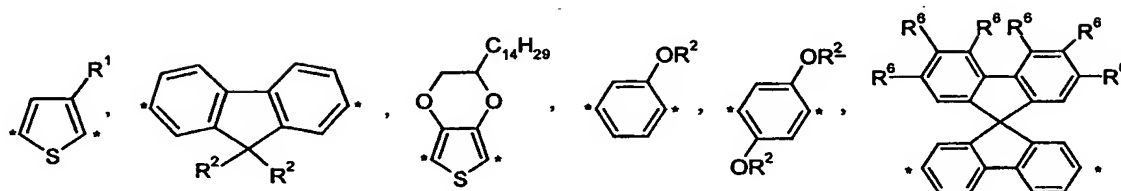
C-3



D-3

wobei

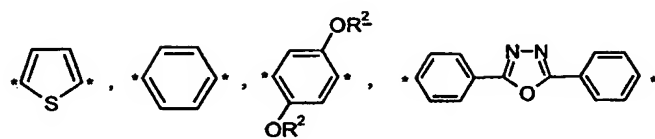
Ar¹ für



5

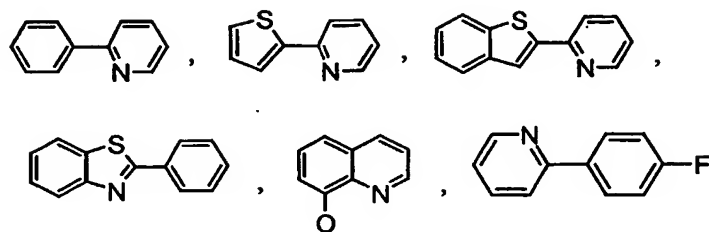
steht,

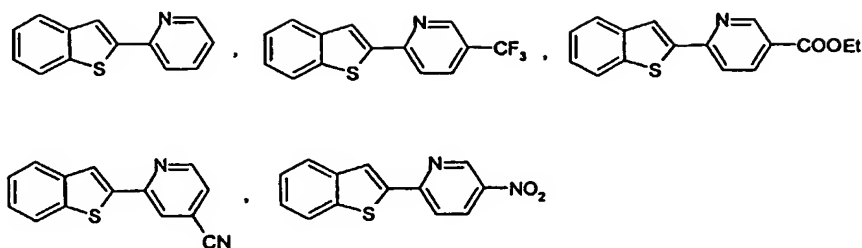
Ar² für



steht,

L für





R¹ für Dodecyl,

R² für n-Octyl und 2-Ethylhexyl,

R³ für Methyl und Ethyl,

5 R⁴ für Methyl und n-Hexyl,

R⁵ für Methyl und Phenyl,

R⁶ für H, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxygruppe stehen,

Z für eine CH₂ oder C=O Gruppe steht und

10 n die in Anspruch 8 genannte Bedeutung hat.

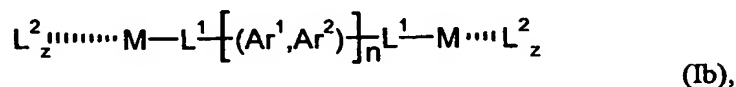
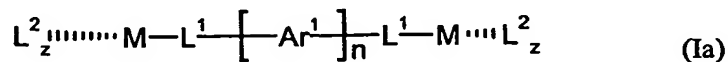
11. Lumineszierendes Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass es eine konjugierte Hauptkette besitzt und wenigstens einen Metallkomplex kovalent gebunden enthält, wobei die Lumineszenz eine Kombination aus der Fluoreszenz der konjugierten Hauptkette und der Phosphoreszenz des oder der kovalent gebundenen Metallkomplexe(s) ist.

15 12. Lumineszierendes Polymer gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es weißes Licht emittiert.

13. Lumineszierendes Polymer gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es Licht emittiert, das durch einen Farbort von $x = 0,33 \pm 0,13$ und $y = 0,33 \pm 0,13$ im Chromatizitätsdiagramm gemäß CIE 1931 definiert ist.

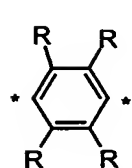
20 14. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Metallkomplex(e), die gleich oder verschieden sein können, kovalent an die Kettenenden der konjugierten Hauptkette gebunden sind.

15. Lumineszierendes Polymer gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Struktur der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) besitzt,

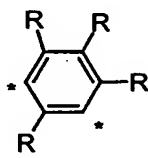


5 wobei

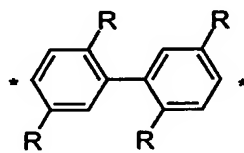
Ar^1 für gegebenenfalls substituierte Phenyleneinheiten (IIa) oder (IIb), Biphenyleneinheiten (IIc), Fluorenyleneinheiten (IId), Dihydroindeno-fluorenyleneinheiten (IIe), Spirobifluorenylen (IIf), Dihydrophenanthryleneinheiten (IIg) oder Tetrahydropyrenyleneinheiten (IIh) steht,



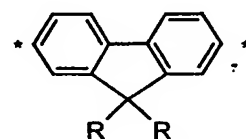
(IIa)



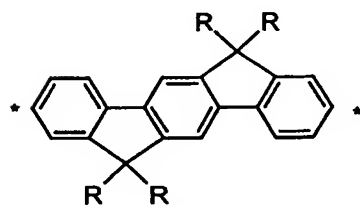
(IIb)



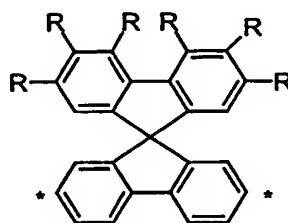
(IIc)



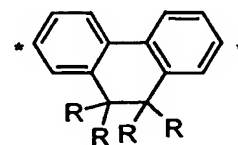
(IId)



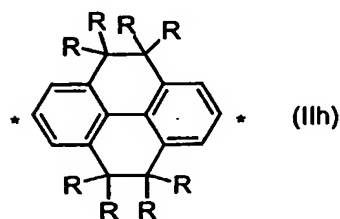
(IIe)



(IIf)



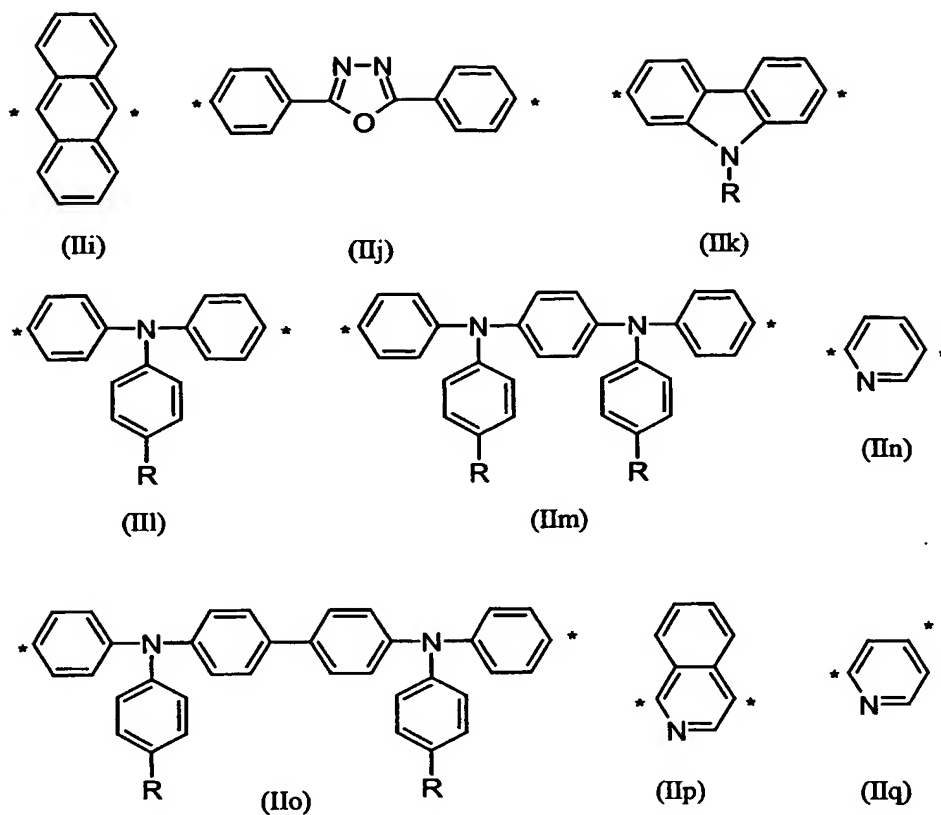
(IIg)



(IIh)

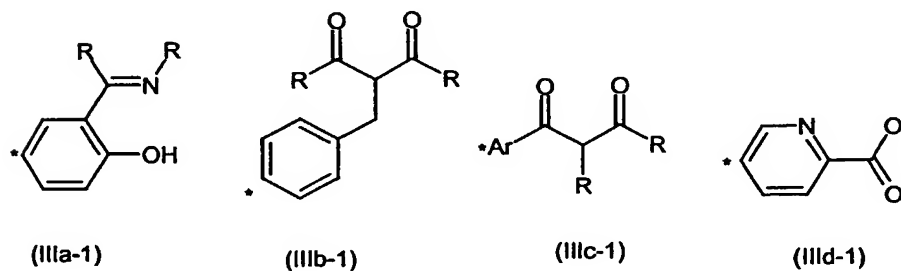
10

Ar^2 von Ar^1 verschieden ist und für Einheiten ausgewählt aus (IIa) bis (IIq) steht,



L^1 und L^2 jeweils gleich oder verschieden sind und

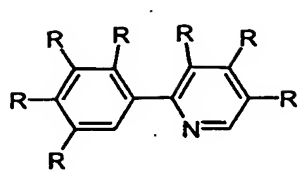
L^1 ein Ligand der Formeln (IIIa-1) bis (IIId-1) ist,



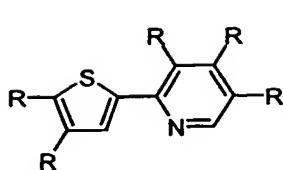
worin

Ar für gegebenenfalls substituierte Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Thienylen und Fluorenylen Einheiten steht,

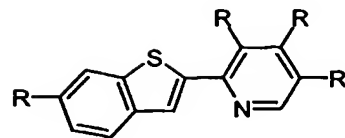
L^2 unabhängig von L^1 ein Ligand ausgewählt aus Einheiten der Formeln (IVa-1) bis (IVy-1) ist,



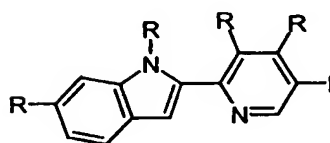
(IVa-1)



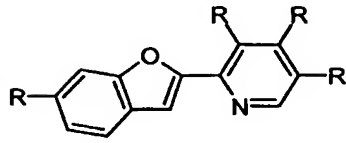
(IVb-1)



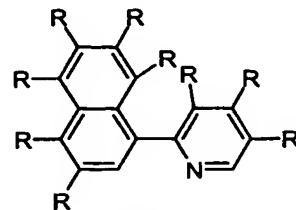
(IVc-1)



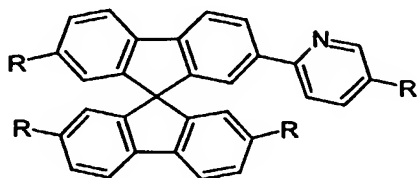
(IVd-1)



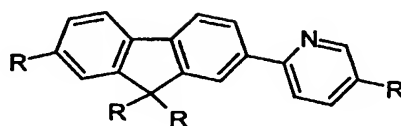
(IVe-1)



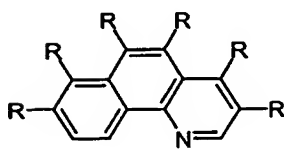
(IVf-1)



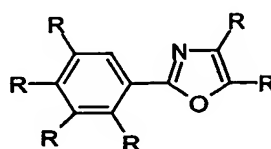
(IVg-1)



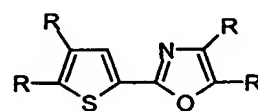
(IVh-1)



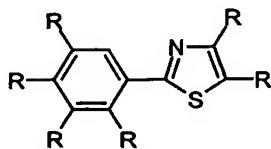
(IVi-1)



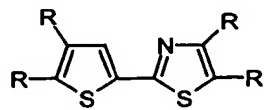
(IVj-1)



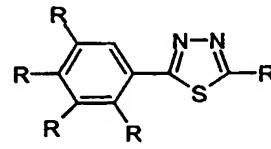
(IVk-1)



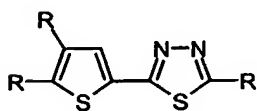
(IVl-1)



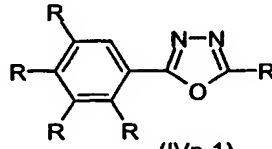
(IVm-1)



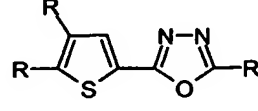
(IVn-1)



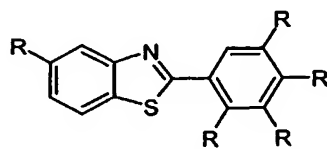
(IVo-1)



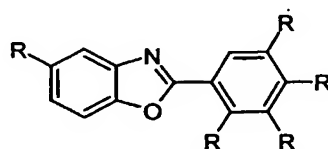
(IVp-1)



(IVq-1)

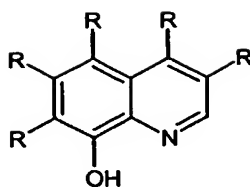


(IVr-1)

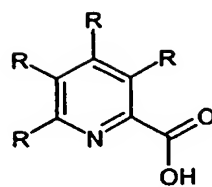


(IVs-1)

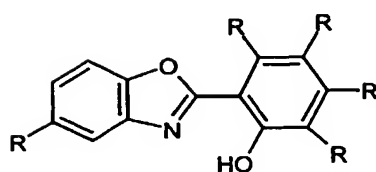
- 96 -



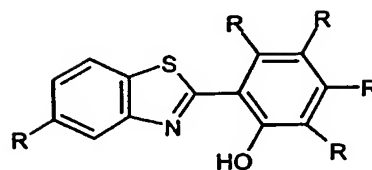
(IVt-1)



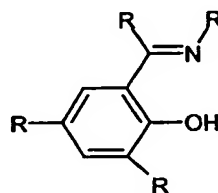
(IVu-1)



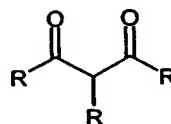
(IVv-1)



(IVw-1)



(IVx-1)



(IVy-1)

die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,

M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Rhodium(III) steht,

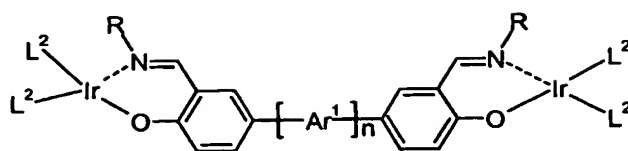
n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000 steht,

z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

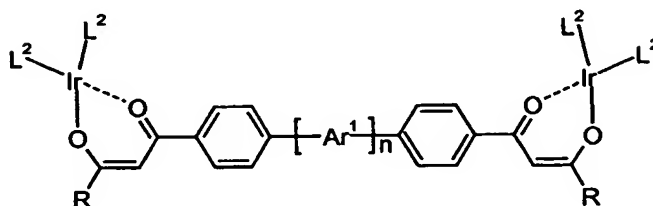
5 R gleiche oder verschiedene Reste sind und unabhängig voneinander für H, F, CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis
10 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen.

16. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Struktur der allgemeinen Formeln (Ia-1) bis (Ib-2) besitzt

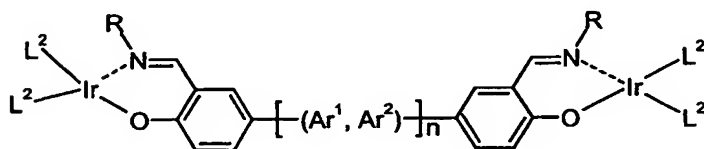
- 97 -



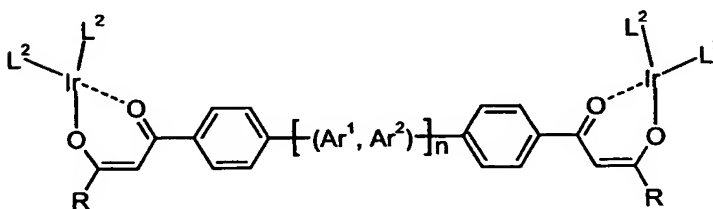
(Ia-1)



(Ia-2)



(Ib-1)



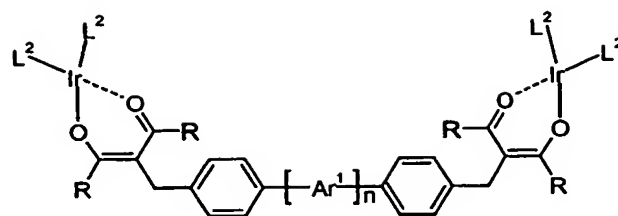
(Ib-2)

worin

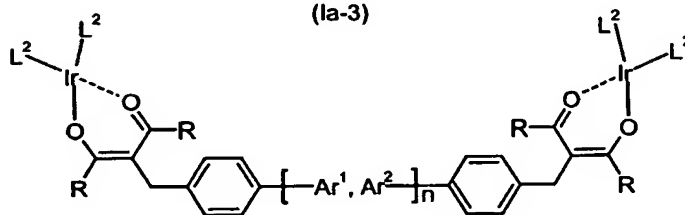
R für eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe steht und

5 n, Ar¹, Ar² und L² die in Anspruch 15 genannte Bedeutung haben.

17. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Struktur der allgemeinen Formeln (Ia-3) oder (Ib-3) besitzt



(Ia-3)



(Ib-3)

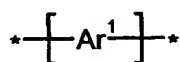
worin

R für eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe steht und

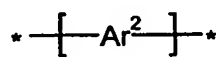
5 n, Ar¹, Ar² und L² die in Anspruch 15 genannte Bedeutung haben.

18. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Metallkomplex(e), die gleich oder verschieden sein können, kovalent an die konjugierte Hauptkette gebunden sind.

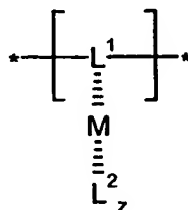
19. Lumineszierendes Polymer gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass es n
10 wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln (Ic-1) und (Id) oder (Ic-1), (Ic-2) und (Id) enthält,



(Ic-1)



(Ic-2)

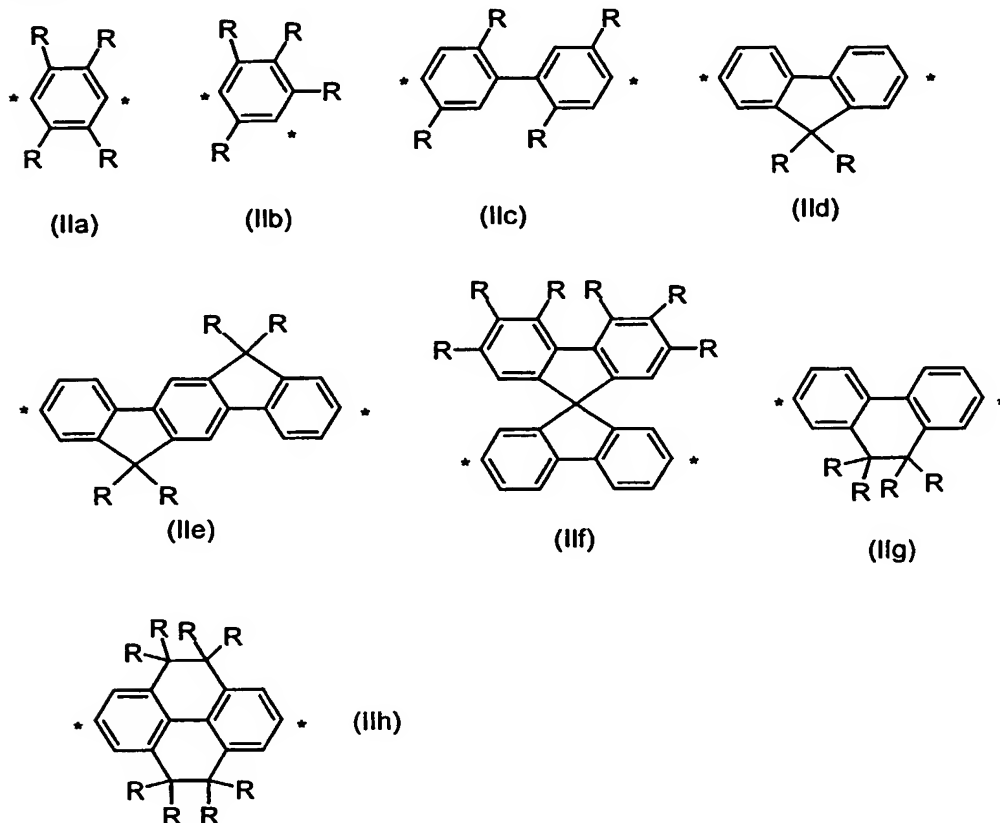


(Id)

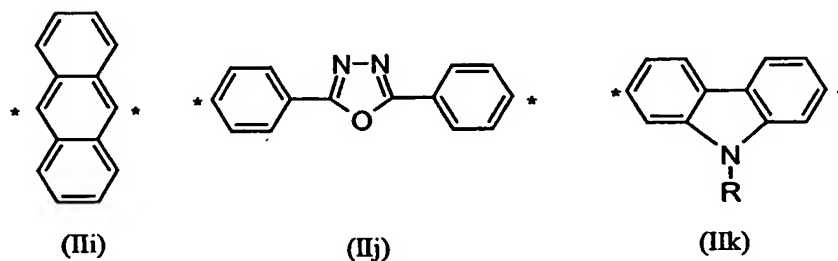
15

wobei

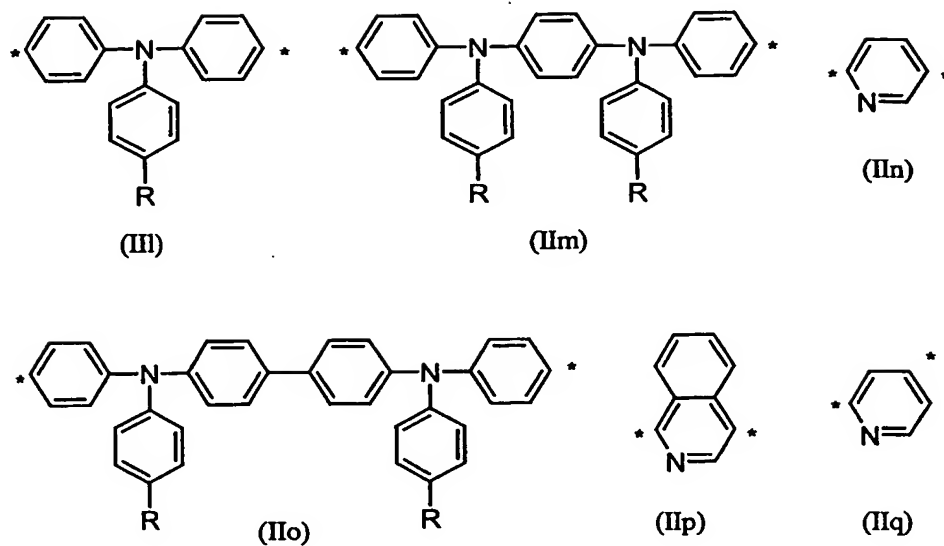
Ar¹ für gegebenenfalls substituierte Phenyleneinheiten (IIa) oder (IIb), Biphenyleneinheiten (IIc), Fluorenyleneinheiten (IId), Dihydroindeno-fluorenyleneinheiten (IIe), Spirobifluorenyleneinheiten (IIf), Dihydrophenanthryleneinheiten (IIg) oder Tetrahydropyrenyleneinheiten (IIh) steht,



Ar² von Ar¹ verschieden ist und für Einheiten ausgewählt aus (IIa) bis (IIq) steht,

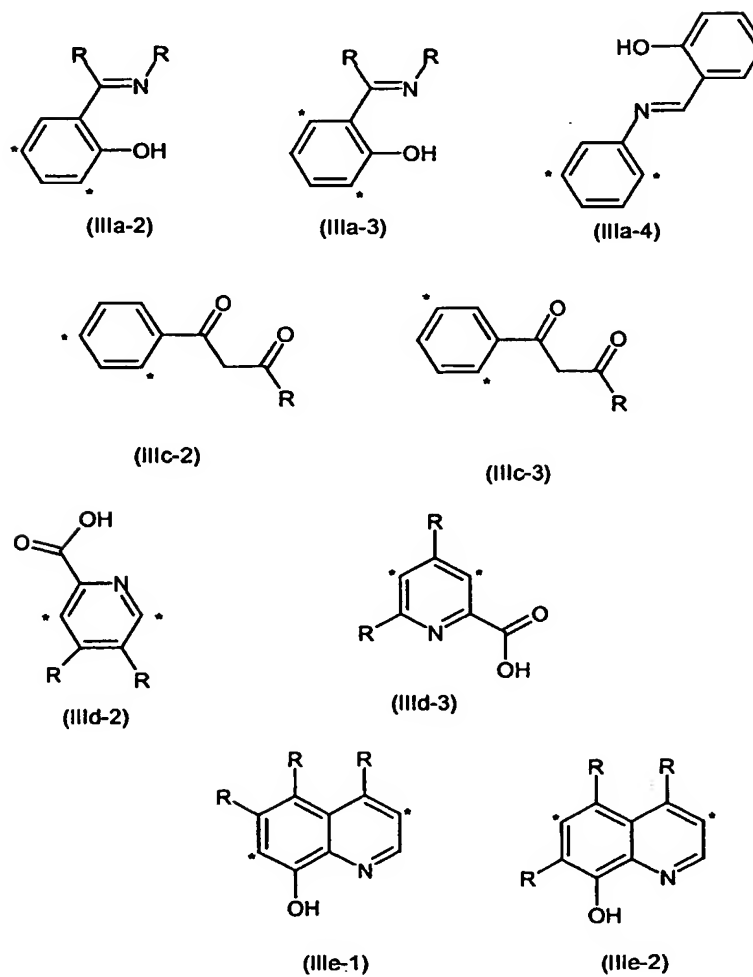


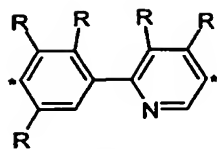
- 100 -



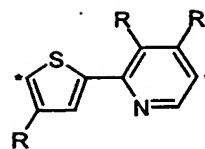
L^1 und L^2 jeweils gleich oder verschieden sind und

L^1 ein Ligand der Formel (IIIa-2) bis (IIIi-1) ist,

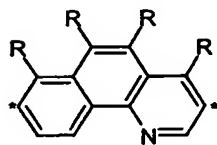




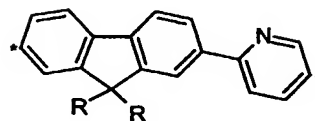
(III f-1)



(III g-1)

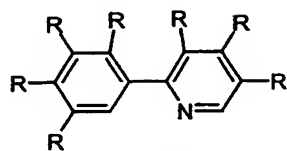


(III h-1)

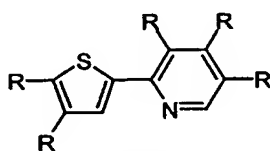


(III i-1)

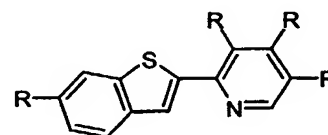
L^2 unabhängig von L^1 ein Ligand ausgewählt aus Einheiten der Formeln (IVa-1) bis (IVy-1) ist,



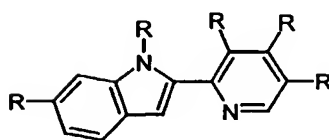
(IVa-1)



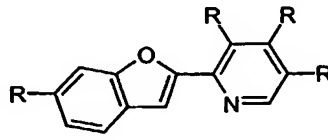
(IVb-1)



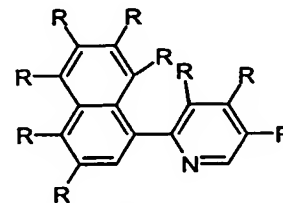
(IVc-1)



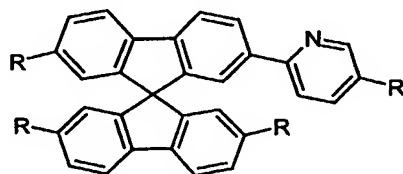
(IVd-1)



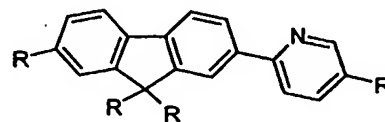
(IVe-1)



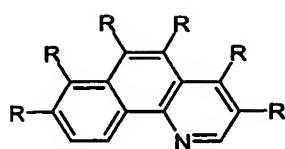
(IVf-1)



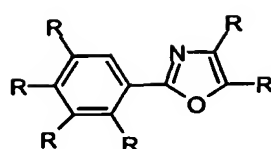
(IVg-1)



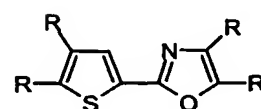
(IVh-1)



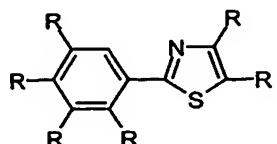
(IVi-1)



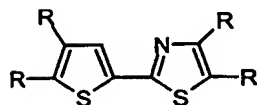
(IVj-1)



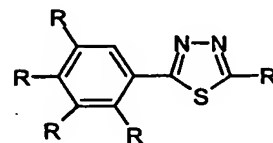
(IVk-1)



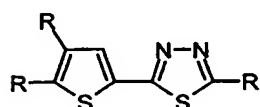
(IVl-1)



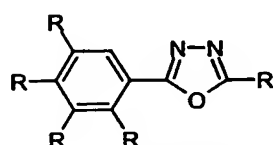
(IVm-1)



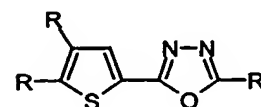
(IVn-1)



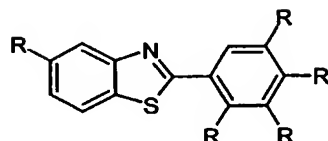
(IVo-1)



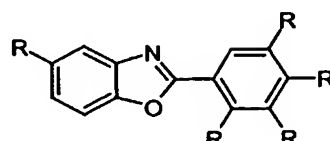
(IVp-1)



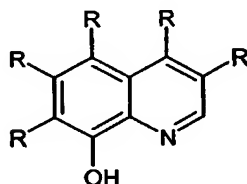
(IVq-1)



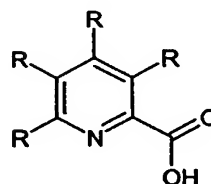
(IVr-1)



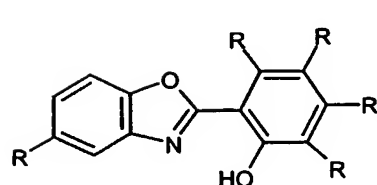
(IVs-1)



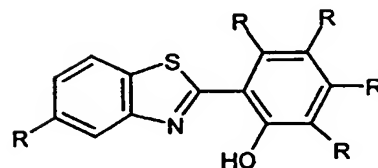
(IVt-1)



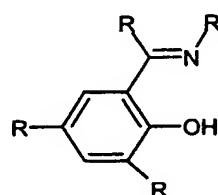
(IVu-1)



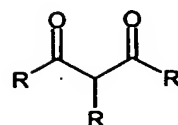
(IVv-1)



(IVw-1)



(IVx-1)



(IVy-1)

die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,

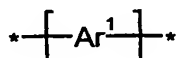
M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Rhodium(III) steht,

n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000 steht,

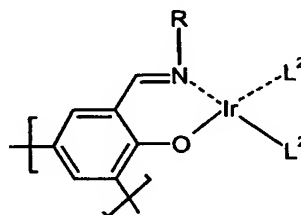
z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

R gleiche oder verschiedene Reste sind und unabhängig voneinander für H , F , CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheit mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen.

20. Lumineszierendes Polymer gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es n wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln (Ic-1) und (Id-1) enthält,



(Ic-1)



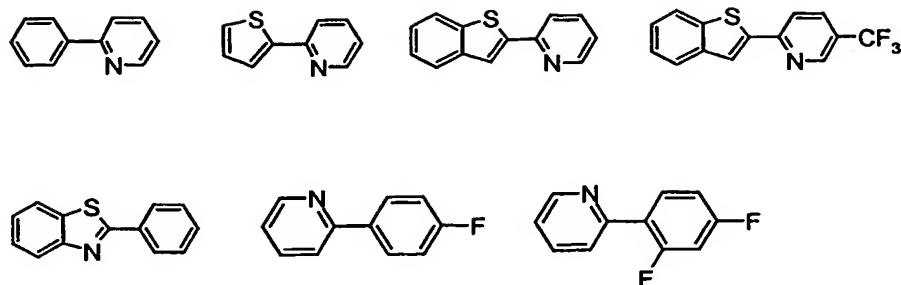
(Id-1)

15 worin

R für eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe steht und

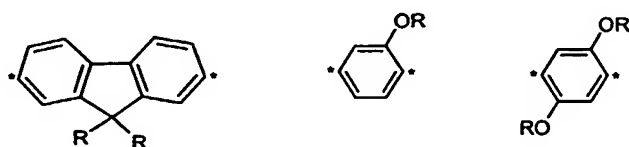
n , Ar^1 und L^2 die in Anspruch 18 genannte Bedeutung haben.

21. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass L^2 für Liganden ausgewählt aus Einheiten der Formeln



steht.

22. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander für Einheiten der Formeln

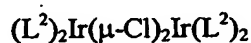


stehen,

worin

R für eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe steht.

23. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass n für eine ganze Zahl von 10 bis 5000, bevorzugt 20 bis 1000, besonders bevorzugt 40 bis 500 steht.
24. Verfahren zur Herstellung phosphoreszierender bzw. lumineszierender Polymere gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass unkomplexierte Ligandpolymere mit Iridium(III)-, Platin(II)-, Osmium(II)- oder Rhodium(III)-Precursorkomplexen komplexiert werden.
25. Verfahren zur Herstellung phosphoreszierender bzw. lumineszierender Polymere gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass unkomplexierte Ligandpolymere mit Iridium(III)-Precursorkomplexen der allgemeinen Formel E,

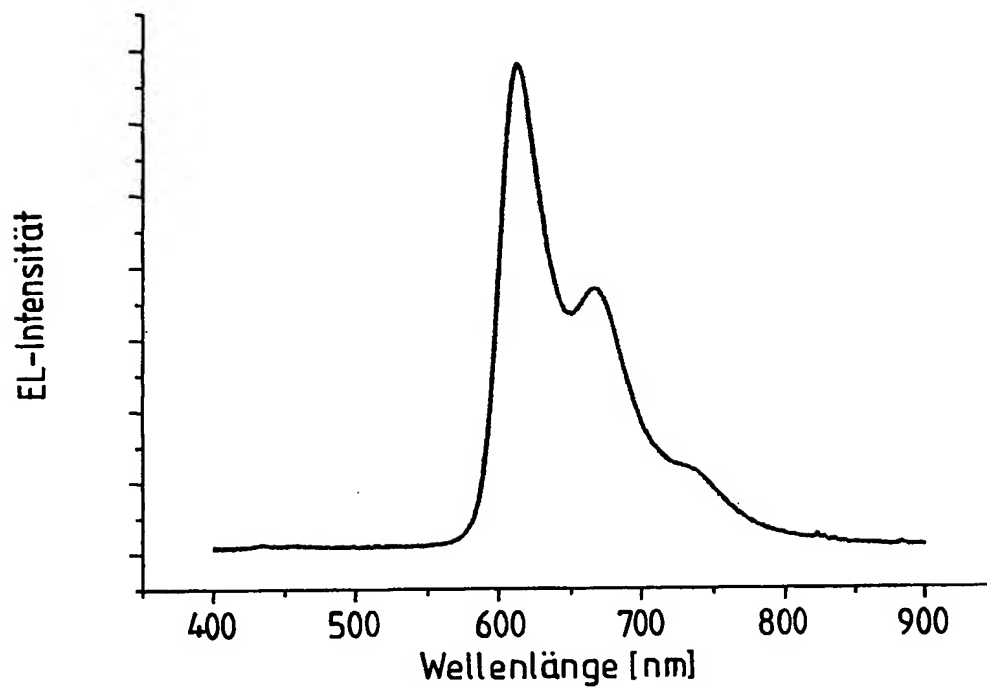
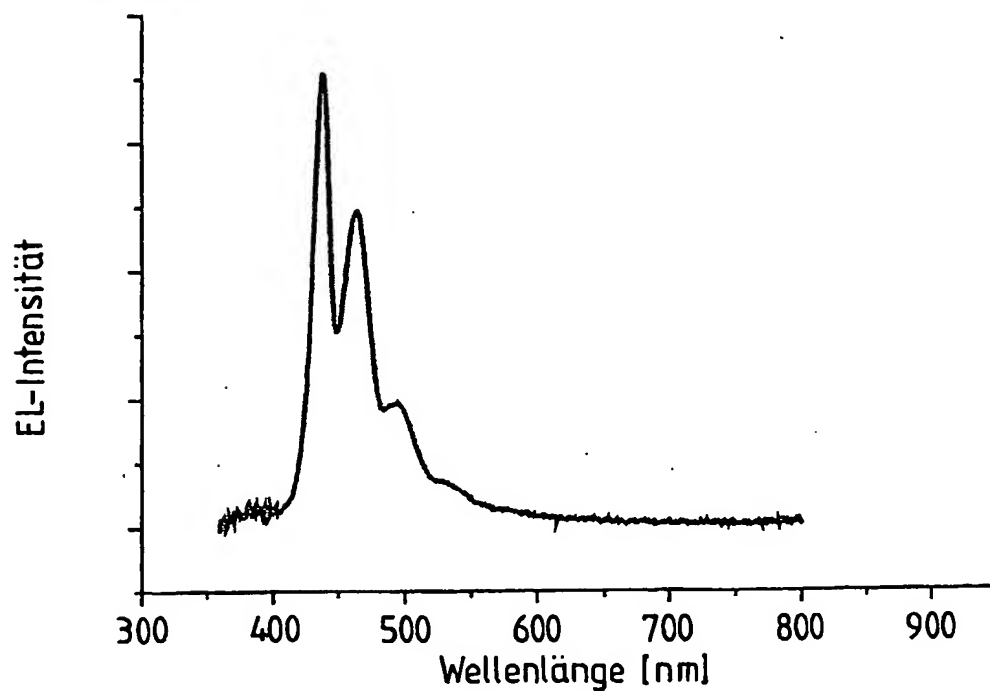


E

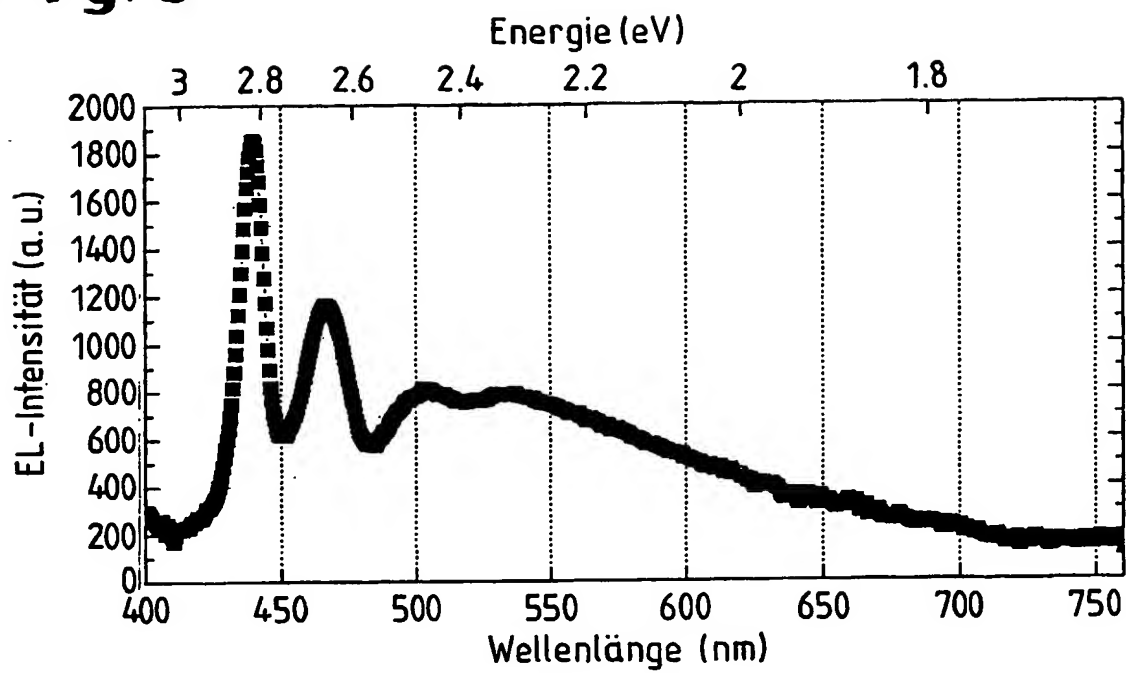
- wobei L^2 die in wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 23 genannte Bedeutung hat, komplexiert werden.

26. Verwendung der phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymere gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 23 oder Mischungen aus diesen als Emitter in lichtemittierenden Bauteilen.
27. Elektrolumineszierende Anordnung, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens ein phosphoreszierendes bzw. lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 23 oder Mischungen aus diesen enthält.
28. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine lochinjizierende Schicht enthält.
29. Herstellung der elektrolumineszierenden Elemente in den elektrolumineszierenden Anordnungen gemäß Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphoreszierenden bzw. lumineszierenden Polymere gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 23 oder Mischungen aus diesen aus Lösung aufgebracht werden.

- 1 / 2 -

Fig. 1**Fig. 2**

- 2 / 2 -

Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter... ilication No
 P... EP 03/05699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K11/06 C08G61/02 H05B33/14 C07F15/00 H01L51/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K C08G H05B C07F H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4 October 2001 (2001-10-04) cited in the application paragraph '0018! - paragraph '0019! page 15, line 1 -page 16, line 5 claims 1-17	1-29
X	WONG C T ET AL: "YELLOW LIGHT-EMITTING POLY(PHENYLENEVINYLENE) INCORPORATED WITH PENDANT RUTHENIUM BIPYRIDINE AND TERPYRIDINE COMPLEXES" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 6, 16 April 1999 (1999-04-16), pages 455-459, XP000829960 ISSN: 0935-9648 the whole document	1-29

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 2003

Date of mailing of the international search report

05/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internet

Application No

PCT/JP 03/05699

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NG P K ET AL: "QUINOXALINE-BASED CONJUGATED POLYMERS CONTAINING RUTHENIUM(II) BIPYRIDINE METAL COMPLEX" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 18, no. 12, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 1009-1016, XP000738968 ISSN: 1022-1336 the whole document ---	1-29
X	WONG W-Y ET AL: "Synthesis and Electronic Properties of New Photoluminescent Platinum-Containing Polyynes with 9,9-Dihexylfluorene and 9-Butylcarbazole Units" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 35, 2002 - 19 March 2002 (2002-03-19), pages 3506-3513, XP002248213 ISSN: 0024-9297 the whole document ---	1-29
P,X	WO 03 001616 A (TAKEUCHI MASATAKA ;ITO NAKO (JP); NAIJO SHUICHI (JP); KAMACHI MOT) 3 January 2003 (2003-01-03) the whole document ---	1-29
P,X	WO 03 018653 A (JAPAN BROADCASTING CORP ;SHOWA DENKO KK (JP)) 6 March 2003 (2003-03-06) the whole document ---	1-29
P,X	EP 1 245 659 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 2 October 2002 (2002-10-02) claims 1-31; examples 3-5 -----	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 03/05699

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐
☐

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of I.2

The current Claims 1-29 relate to a disproportionately large number of possible compounds, products, devices and methods. In fact they encompass so many alternatives, variables and possible permutations that they appear unclear (and too broadly worded) within the meaning of PCT Article 6, to the extent that it is impossible to conduct a meaningful search. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that can be considered clear (and concise), that is to compounds and products that were prepared according to Examples 1-28, where iridium complexes were incorporated in a polymer chain, methods of preparing these products as described in Examples 1-28 and electroluminescent devices produced from these products.

The current Claims 12 and 13 relate to a compound defined by a desirable characteristic or property, namely emission of white light (Claim 12) and emission of light of a particular chromaticity (Claim 13). The claims therefore encompass all products, etc., that have this characteristic or property, but the application provides support by the description (PCT Article 5) for only a limited number of such products, etc. In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Moreover, the claims also lack the requisite clarity (PCT Article 6) since they attempt to define the product in terms of the desired result. This lack of clarity too is such that it is impossible to carry out a meaningful search covering the entire scope of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear to be clear, supported or disclosed in the above sense, that is concerning the compounds indicated in the examples.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining

Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1138746	A	04-10-2001	EP 1138746 A1	04-10-2001
			JP 2001342459 A	14-12-2001
			US 2002027623 A1	07-03-2002
WO 03001616	A	03-01-2003	JP 2003119179 A	23-04-2003
			JP 2003113246 A	18-04-2003
			JP 2003147021 A	21-05-2003
			JP 2003171391 A	20-06-2003
			JP 2003077675 A	14-03-2003
			JP 2003073666 A	12-03-2003
			WO 03001616 A2	03-01-2003
			JP 2003206320 A	22-07-2003
WO 03018653	A	06-03-2003	WO 03018653 A1	06-03-2003
			US 2003091862 A1	15-05-2003
EP 1245659	A	02-10-2002	EP 1245659 A1	02-10-2002
			JP 2003171659 A	20-06-2003
			SG 92833 A1	19-11-2002
			US 2002193532 A1	19-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PC 03/05699

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K11/06 C08G61/02 H05B33/14 C07F15/00 H01L51/20

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K C08G H05B C07F H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0018! - Absatz '0019! Seite 15, Zeile 1 -Seite 16, Zeile 5 Ansprüche 1-17 ---	1-29
X	WONG C T ET AL: "YELLOW LIGHT-EMITTING POLY(PHENYLENEVINYLENE) INCORPORATED WITH PENDANT RUTHENIUM BIPYRIDINE AND TERPYRIDINE COMPLEXES" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 11, Nr. 6, 16. April 1999 (1999-04-16), Seiten 455-459, XP000829960 ISSN: 0935-9648 das ganze Dokument --- -/-	1-29

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, A

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen,
daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche 1-29 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen, Produkte, Vorrichtungen und Verfahren. In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten, Veränderliche, und mögliche Permutationen, daß sie im Sinne von Art. 6 PCT in einem solchen Maße unklar (und zu weitläufig gefasst) erscheinen, als daß sie eine sinnvolle Recherche ermöglichen. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar (und knapp gefaßt) gelten können, nämlich Verbindungen und Produkte, die entsprechend den Beispielen 1-28 hergestellt wurden, indem Iridium-Komplexe in eine Polymerkette eingebaut wurden, Verfahren zur Herstellung dieser Produkte wie in den Beispielen 1-28 beschrieben und elektrolumineszente Vorrichtungen, die aus diesen Produkten hergestellt wurden.

Die geltenden Patentansprüche 12 und 13 beziehen sich auf eine Verbindung, charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenheit oder Eigenschaft, nämlich weisses Licht auszusenden (Anspruch 12) beziehungsweise Licht einer bestimmten Chromatizität auszusenden (Anspruch 13). Die Patentansprüche umfassen daher alle Produkte etc., die diese Eigenheit oder Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 5 PCT nur für eine begrenzte Zahl solcher Produkte etc. liefert. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Desungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, die Verbindung über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend die Verbindungen, die in den Ausführungsbeispielen angegeben wurden.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	NG P K ET AL: "QUINOXALINE-BASED CONJUGATED POLYMERS CONTAINING RUTHENIUM(II) BIPYRIDINE METAL COMPLEX" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 18, Nr. 12, 1. Dezember 1997 (1997-12-01), Seiten 1009-1016, XP000738968 ISSN: 1022-1336 das ganze Dokument ----	1-29
X	WONG W-Y ET AL: "Synthesis and Electronic Properties of New Photoluminescent Platinum-Containing Polyyenes with 9,9-Dihexylfluorene and 9-Butylcarbazole Units" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 35, 2002 - 19. März 2002 (2002-03-19), Seiten 3506-3513, XP002248213 ISSN: 0024-9297 das ganze Dokument ----	1-29
P,X	WO 03 001616 A (TAKEUCHI MASATAKA ;ITO NAOKO (JP); NAIJO SHUICHI (JP); KAMACHI MOT) 3. Januar 2003 (2003-01-03) das ganze Dokument ----	1-29
P,X	WO 03 018653 A (JAPAN BROADCASTING CORP ;SHOWA DENKO KK (JP)) 6. März 2003 (2003-03-06) das ganze Dokument ----	1-29
P,X	EP 1 245 659 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Ansprüche 1-31; Beispiele 3-5 -----	1-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Patentzeichen
PC 03/05699

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1138746 A	04-10-2001	EP 1138746 A1	04-10-2001
		JP 2001342459 A	14-12-2001
		US 2002027623 A1	07-03-2002
WO 03001616 A	03-01-2003	JP 2003119179 A	23-04-2003
		JP 2003113246 A	18-04-2003
		JP 2003147021 A	21-05-2003
		JP 2003171391 A	20-06-2003
		JP 2003077675 A	14-03-2003
		JP 2003073666 A	12-03-2003
		WO 03001616 A2	03-01-2003
		JP 2003206320 A	22-07-2003
WO 03018653 A	06-03-2003	WO 03018653 A1	06-03-2003
		US 2003091862 A1	15-05-2003
EP 1245659 A	02-10-2002	EP 1245659 A1	02-10-2002
		JP 2003171659 A	20-06-2003
		SG 92833 A1	19-11-2002
		US 2002193532 A1	19-12-2002